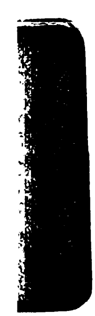
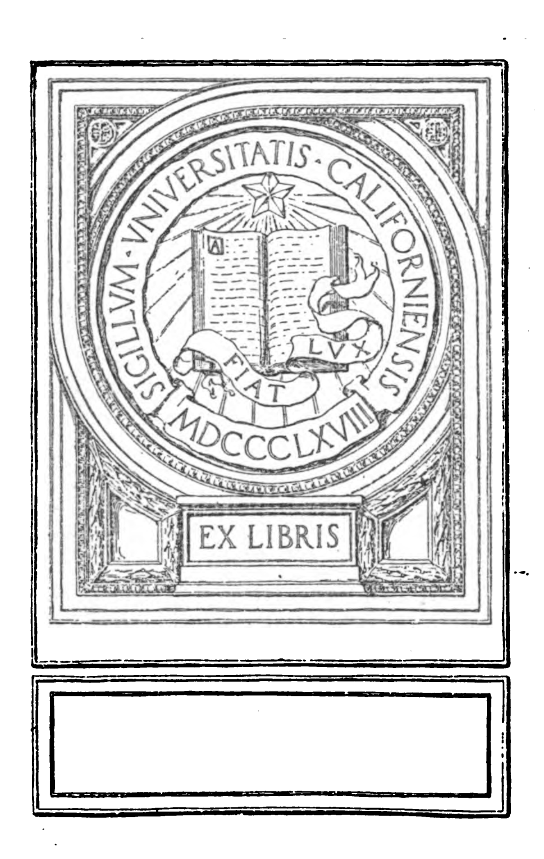

UC-NRLF
B 4 039 331




SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint in zwanglosen Heften, deren sechs zu einem Bande vereinigt werden. Der Preis des laufenden Bandes beträgt ℳ 12000,—. Der für diese Zeitschrift berechnete Bandpreis hat seine Gültigkeit nur während der Dauer des Erscheinens. Der Verlag muß sich bei der Unsicherheit der Entwicklung der wirtschaftlichen Verhältnisse vorbehalten, den zurzeit geltenden Preis nach Abschluß des Bandes zu erhöhen. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft haben Anspruch auf einen Vorzugspreis bei unmittelbarem Bezuge vom Verlage.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.

14. Band. # Inhalt. **1. Heft.**

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

VIERZEHNTER BAND

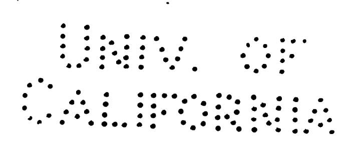
Mit 103 Textfiguren und einer Tafel

(Ausgegeben März — April 1923)

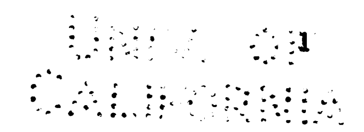
FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1923





Inhalt.



Über die lichtelektrische Empfindlichkeit von wasserstoffbeladenen Palladium-Silberlegierungen.

Von **F. Krüger** in Greifswald und **A. Ehmer** in Danzig.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1923.)

Durch eine Anzahl[1]) von Arbeiten ist der steigernde Einfluß der Wasserstoffbeladung von Metallen auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit nachgewiesen. Andererseits zeigten andere Untersuchungen[2]), vor allem auch von Hallwachs und seinen Schülern, daß Metalle, deren Oberfläche durch Abschaben im Vakuum frisch gereinigt war, oder die durch Abkochen und Destillation im Vakuum möglichst von Wasserstoff befreit waren, kaum noch eine lichtelektrische Empfindlichkeit oder doch nur noch eine sehr geringe besaßen. So lag der Schluß nahe, daß die normalerweise gemessene lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle so gut wie ausschließlich durch ihre Wasserstoffbeladung bedingt sei. Auf Grund dieser Annahme konnte nun früher[3]) der eine von uns (F. K.) zeigen, daß sich dann der Parallelismus des lichtelektrischen Effektes der Metalle mit der Größe ihres Voltaeffektes in einheitlicher Weise aus der durch das elektrochemische Potential der Metalle bedingten Wasserstoffbeladung derselben, ferner ihre lichtelektrische Ermüdung durch die mit dieser parallel gehende zeitliche Änderung des Voltaeffektes und damit der Wasserstoffbeladung ableiten läßt. Bei der Bedeutung jener Grundannahme, daß die Wasserstoffbeladung der Metalle ausschlaggebend ihre lichtelektrische Empfindlichkeit bedingt, für diese Theorie schien, wenn sie auch schon durch die älteren Versuche hinreichend gestützt wurde, eine erneute Prüfung erwünscht.

---

[1]) Th. Wulf, Ann. d. Phys. (4) **9**, 946, 1902; O. Nothdurft, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1904; V. L. Christer, Phys. Rev. **27**, 280, 1908; H. Greinacher, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 797, 1913; S. Werner, Upsala Univers. Arsskrift 1913/14; F. Stumpf, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 989, 1914; F. Krüger und E. Taege, ZS. f. Elektrochem. **21**, 562, 1915; E. Gehrcke und L. Janitzki, Ann. d. Phys. (4) **47**, 679, 1915; R. L. Piersol, Phys. Rev. (2) **8**, 238, 1916; L. A. Welo, ibid. (2) **12**, 251, 1918; M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. (4) **65**, 697, 1921; R. Suhrmann, ibid. (4) **67**, 43, 1922.

[2]) A. Klages, Ann. d. Phys. (4) **31**, 343, 1910; J. Kunz, Phys. Rev. **33**, 208, 1911; R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 456, 1912; K. Fredenhagen, Phys. ZS. **15**, 65, 1914; H. Küstner, ibid. **15**, 68, 1914; Ann. d. Phys. (4) **46**, 893, 1915; G. Wiedmann und W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107, 1914; R. Pohl und P. Pringsheim, ibid. **16**, 336, 1914; K. Fredenhagen, ibid. **16**, 201, 1914; G. Wiedmann, ibid. **17**, 343, 1915.

[3]) F. Krüger, ZS. f. Elektrochem. **22**, 365, 1916.

Als am stärksten wasserstoffabsorbierendes Metall galt früher das Palladium, an dem F. Stumpf seine lichtelektrischen Messungen anstellte. Eine sehr viel größere Löslichkeit für Wasserstoff besitzen jedoch die Palladium-Silberlegierungen, die neuerdings A. Sieverts [1]) eingehend untersucht hat. Nach seinen und seines Mitarbeiters (A. Metz) Messungen nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs in diesen Legierungen mit steigender Temperatur stark ab (die Lösungsgeschwindigkeit aber natürlich zu) und besitzt für alle Temperaturen ein Maximum bei einer Legierung von etwa 40 Proz. Silber auf 60 Proz. Palladium. Die Löslichkeit für 183, 221 und 317° enthält die folgende Tabelle 1 nach A. Sieverts und A. Metz:

Tabelle 1.

Ag Proz.	183°	221°	317°	
0	25,1	19,0	13,2	mg H_2 absorbiert in 100 g Legierung
10	80,6	—	24,8	
40	126,0	78,6	64,1	
47,4	61,4	—	36,5	
50	—	33,6	29,6	
70	—	> 1,67	1,17	

Die nachstehende Fig. 1 gibt die Kurven, so gut sie sich nach diesen Zahlen zeichnen lassen, wieder.

Über die Lage des Maximums der Kurven sagt Herr Sieverts: „Die Zahl der den Messungen entsprechenden Punkte reicht nicht

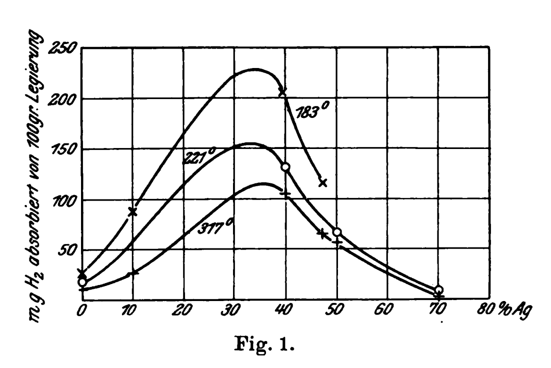


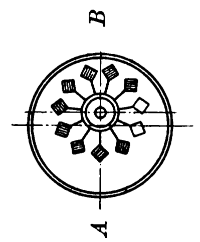
Fig. 1.

aus, um die Lage des Maximums sicher erkennen zu lassen, doch weicht sie zwischen 300 und 820° nicht weit von 40 Proz. Silber ab. Die gestrichelten Teile der Kurven für 221, 183 und 138° sollen nur

[1]) A. Sieverts, ZS. f. anorgan. Chem. 92, 329, 1915.

den wahrscheinlichen Verlauf dieser Abschnitte andeuten, auch bei ihnen kann das Maximum nicht weit von 40 Proz. Silber entfernt sein." Bei 70 Proz. Silber fallen die Löslichkeitskurven für alle Temperaturen steil auf einen sehr kleinen Wert herab.

Ist nun die lichtelektrische Empfindlichkeit der Wasserstoffbeladung proportional, so war zu erwarten, daß die Kurve der Empfindlichkeit dieser wasserstoffbeladenen Legierungen als Funktion ihres Prozentgehaltes denselben Verlauf zeigen würde wie die Löslichkeitskurve. Die Legierungen[1]) standen in Form von Drähten von einigen Zehntel Millimeter Durchmesser zur Verfügung, deren Prozentgehalt in Sprüngen von 10 Proz. zunahm. Sie wurden möglichst eng auf dünne quadratische Glimmerblättchen von etwa 8 mm Seitenlänge ge-



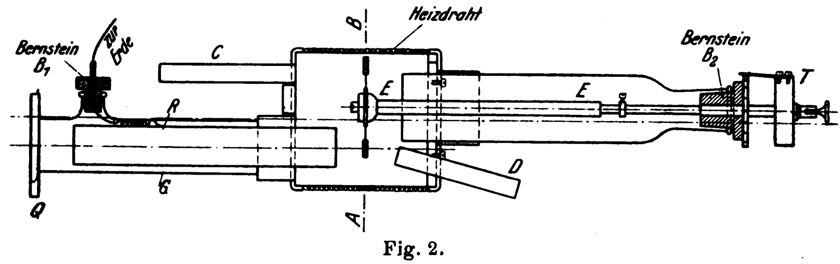


Fig. 2.

wickelt und dann zur Messung des Effektes mit dem unzerlegten Licht einer Quarzquecksilberbogenlampe bestrahlt; nur das reine Palladium und das reine Silber bestanden nicht aus Drähten, sondern aus kompakten dünnen Blechen.

Die zu der Messung verwandte Apparatur zeigt die Fig. 2.

Die Achse E trägt im Querschnitt AB, der, von vorn gesehen, in der Figur noch gesondert gezeichnet ist, an elf Drähten die auf die Glimmerplättchen gewickelten Legierungen und die beiden reinen Metalle. In der Bernsteindurchführung B_2 ist die Achse E mit Hilfe der Trommel T sprungweise drehbar, so daß jedesmal eine der Legierungen in die Achse des Glasrohres G kommt, das mit der Quarzplatte Q verschlossen ist. Durch diese fällt das Licht der Quarzquecksilberbogenlampe, durch eine Quarzlinse konzentriert, auf die jeweils in der Achse stehende Legierung. R ist ein metallisches Schutzrohr, das durch die Isolierung B_1 zur Erde abgeleitet ist. Die Achse und damit die Legierungen waren mit dem einen Quadranten-

[1]) Für die liebenswürdige Überlassung der Palladium-Silberdrähte sagen wir der Firma W. C. Heraeus in Hanau unseren verbindlichsten Dank.



paar eines Dolezalekelektrometers verbunden, dem ein Widerstand von 10^9 Ohm parallel geschaltet war, so daß stationäre Ausschläge gemessen wurden.

Der mittlere Teil der Apparatur, in dem sich der Stern mit den Legierungen befindet, besteht aus einem Messinggefäß, auf das ein Heizdraht aufgewickelt ist. *C* und *D* sind Einführungs- und Ausführungsrohr für den einzuleitenden Wasserstoff.

Die Apparatur wurde mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt und dann der mittlere Teil derselben etwa zwei Stunden lang auf einer Temperatur von 160 bis 180° gehalten. In dieser Zeit konnte eine Sättigung der Legierungen mit Wasserstoff als sicher angenommen werden. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur, erst nach einigen Stunden, wurde dann der lichtelektrische Effekt, also in Wasserstoff von Atmosphärendruck, unter Anlegung eines Potentials von einigen hundert Volt gemessen. Durch längeres Erhitzen in Stickstoff konnte der Wasserstoff ausgetrieben und dann eine neue Beladung mit Wasserstoff vorgenommen werden.

So wurden drei Reihen von Messungen mit jeweils frischer Wasserstoffbeladung vorgenommen, die in der untenstehenden Tabelle 2 wiedergegeben sind. Die Größe des Effektes ist in den Ausschlägen in Millimetern des Elektrometers angegeben.

Tabelle 2.

Metall	Lichtelektrischer Effekt			Metall	Lichtelektrischer Effekt		
	erste Messung	zweite Messung	dritte Messung		erste Messung	zweite Messung	dritte Messung
Pd. . . .	96	108	100	60 Proz. Ag	162	176	179
10 Proz. Ag	130	152	150	70 „ „	58	62	68
20 „ „	168	188	189	80 „ „	42	44	50
30 „ „	149	162	186	90 „ „	28	28	36
40 „ „	256	298	291	Ag . . .	16	16	22
50 „ „	154	183	174				

Die nachstehende Fig. 3 gibt die Ergebnisse dieser drei Meßreihen graphisch wieder.

Der Parallelismus im Verlauf der Kurven für die Wasserstofflöslichkeit in Fig. 2 und der Kurven für die lichtelektrische Empfindlichkeit in Fig. 3 tritt deutlich zutage, vor allem in bezug auf das Maximum der Kurven bei einer Legierung mit etwa 40 Proz. Silber. Ebenso ist für beide Figuren der steile Abfall der Kurven auf einen kleinen Wert bei der Legierung mit 70 Proz. Silber charakteristisch.

Auffallend ist allerdings, daß die lichtelektrischen Kurven vor und hinter dem Hauptmaximum eine schwache Einsattelung oder wenigstens eine kurze horizontale Strecke besitzen, die bei den Löslichkeitskurven, wenigstens soweit die wenigen gemessenen Punkte dies erkennen lassen, nicht vorhanden ist; ob hier wirklich schwache sekundäre Maxima des lichtelektrischen Effektes vorhanden sind, oder

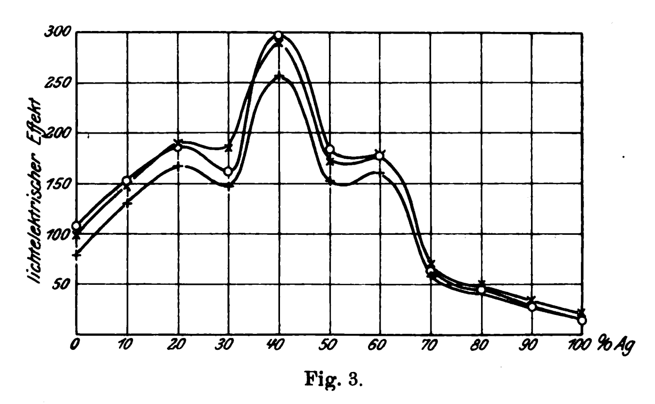


Fig. 3.

ob die infolge der Drahtform der Legierungen nicht völlig übereinstimmenden Größen der bestrahlten Flächen der Legierungen dies nur vortäuschen, könnte nur durch Versuche an kompakten Blechen der Legierungen entschieden werden, die uns aber bisher nicht zur Verfügung standen.

Das Hauptresultat jedoch, daß die Menge des gelösten Wasserstoffs die Größe des lichtelektrischen Effektes der Palladium-Silberlegierungen bedingt, steht sicher fest.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Frage des „Subelektrons".

(Bemerkungen zu neueren Arbeiten der Herren Bär, Regener, Wolter u. a.)

Von **Ludwig Schiller** in Leipzig.

(Eingegangen am 12. Januar 1923.)

In seinem Referat über die neueste umfangreiche Arbeit des Herrn Bär[1]) äußert sich Herr Gerlach[2]) dahin, daß durch sie die Frage nach der Größe des Elementarquantums endgültig im Millikanschen Sinne entschieden sei. Im Gegensatz hierzu erschien vor kurzem eine Mitteilung des Herrn Ehrenhaft[3]), in der er sich gegen Folgerungen des Herrn Bär mit Gründen wendet, denen man sich zum Teil nicht verschließen kann. Obenan steht hier die Unwahrscheinlichkeit der Dichten von Platinkügelchen bzw. -Schwämmen bis herunter zu 0,2, die Herr Bär aus seinen Versuchen folgert und für das Zustandekommen der niedrigen Ladungswerte verantwortlich macht. Die Folgerungen des Herrn Bär über die Dichte seiner Teilchen stehen und fallen mit deren Kugelgestalt[4]). Das Gleiche gilt auch für die Folgerungen, die Herr Regener und seine Schüler über die Dichte zugunsten ihrer Adsorptionshypothese[5]) aus den Beobachtungen ziehen.

Einerseits sind also alle derartigen Schlüsse recht unsicher, zumal ihre Verfechter zum Teil selbst von Abweichungsmöglichkeiten von der Kugelgestalt sprechen; andererseits ergeben sich zum Teil außerordentlich unwahrscheinliche Dichtewerte. Da drängt sich die Frage auf: Muß man denn zu diesen abnormen Dichten greifen; lassen sich die Abweichungen der Ladung vom Elementarquantum nicht vielmehr durch die, bei den festen[6]) Teilchen jedenfalls, von zahlreichen Autoren als durchaus möglich zugegebenen Abweichungen von der Kugelgestalt allein erklären? Es erscheint verwunderlich, daß diese Möglich-

---

[1]) R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922.

[2]) Phys. Ber. **3**, 976, 1922.

[3]) F. Ehrenhaft, Die Naturwissenschaften **10**, 980, 1922. Der Vorwurf des Herrn Ehrenhaft, daß Herr Bär drei Gleichungen und vier Unbekannte habe, scheint mir nicht richtig. Herr Bär hat drei Gleichungen (Haltepotential und zwei Fallgeschwindigkeiten bei zwei verschiedenen Drucken) und drei Unbekannte (Radius, Dichte und Ladung).

[4]) Wie Herr Ehrenhaft l. c. auch sehr richtig bemerkt.

[5]) Die wohl zuerst von Kaufmann ausgesprochen wurde, s. Phys. ZS. **11**, 951, 1910.

[6]) Man möge die vorliegenden Bemerkungen auf feste Teilchen beschränkt annehmen. Für die Abweichungen bei flüssigen Teilchen kommen zahlreiche andere Punkte in Frage, über die bereits eine ausführliche Literatur besteht.

keit zugunsten der „Dichtehypothese“ bisher gänzlich zurückgetreten ist. Der Grund hierfür scheint ein doppelter zu sein. Erstens muß man bei Aufgabe der Kugelgestalt überhaupt darauf verzichten, sichere Schlüsse auf die Größe der Ladung zu ziehen. Zweitens scheint die Ansicht mitzusprechen, daß zur Erklärung der Unterschreitungen des Elementarquantums zu große Abweichungen von der Kugelgestalt nötig seien. So spricht Herr Ehrenhaft[1]) davon, „aus der Diskussion Sommerfeld-Ehrenhaft sei hervorgegangen, daß nur sehr große Abweichungen von der Kugelgestalt imstande wären, die weitgenden Widersprüche zwischen dem vermuteten Elektron und dem erhaltenen Resultate zu erklären.“ Herr Bär spricht neben „schwammartiger Struktur“ auch von „fetzenförmiger Gestalt“, augenscheinlich aus dem Gedanken heraus, daß sehr starke Zerklüftungen zur Erklärung nötig seien.

In der erwähnten Diskussion teilte Herr Sommerfeld[2]) das Resultat einer Rechnung mit, wonach für ein plattenförmiges Teilchen (mit dem Verhältnis n der beiden Dimensionen) der Wert, den man nach der gewöhnlichen Stokesschen Formel für e berechnen würde, $\sqrt{n}$ mal zu klein würde. Danach hätte man z. B. zur Erklärung eines Subelektrons von $0{,}054 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten, d. i. rund $^1/_{100}$ des Elementarquantums (der niedrigste bei Bär vorkommende Wert), ein Achsenverhältnis von $1:100^2 = 1:10\,000$ anzunehmen, d. h. bei einem mittleren Halbmesser des Ellipsoids (auf gleiches Volumen bezogen) von $2 \cdot 10^{-5}$ cm eine Dicke des „Plättchens“ von ungefähr 10^{-7} cm bei einem Durchmesser von 10^{-3} cm, was natürlich ausgeschlossen ist. Hierbei darf man jedoch nicht vergessen, daß diese starken Unterschreitungen alle im Unter-Stokesschen Gebiet mit den dort für Kugeln gültigen Gleichungen errechnet sind. Es hat den Anschein, daß die im Unter-Stokesschen Gebiet durch diese unrichtigen Berechnungsgrundlagen bedingten Fehler viel größer sind als im Stokesschen Gebiet (vgl. die Berechnungen am Schluß!).

Unter der Voraussetzung der Kugelgestalt gilt:

$$e E = \frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g \tag{1}$$

(e = Ladung, E = Haltepotential, a = Halbmesser, σ = Dichte) und

$$\frac{4}{3} a^3 \pi \sigma g = \frac{6 \pi \mu a v}{1 + A \frac{l}{a}} \tag{2}$$

---

1) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 19, 1918.

2) Die Rechnung wurde später ausführlich veröffentlicht von Herrn R. Gans, Münch. Ber. 1911, S. 191.

(μ = innere Reibung, l = mittlere freie Weglänge, v = Fallgeschwindigkeit im Schwerefeld, A = Cunninghamscher Faktor).

Aus (2) folgt a und dann aus (1) die Ladung e. D. h. bei Kugelgestalt ist v tatsächlich ein Maß für den Halbmesser.

Bei Abweichung von der Kugelgestalt gilt:

$$eE = \frac{4}{3} a_v^3 \pi \sigma g. \qquad (3)$$

Ferner sei

$$\frac{4}{3} a_v^3 \pi \sigma g = \frac{6 \pi \mu a_h v}{1 + A \frac{l}{a_g}}. \qquad (4)$$

Wir wollen hier dreierlei Halbmesser unterscheiden: „Volumhalbmesser" a_v = dem Halbmesser der Kugel mit gleichem Gewicht (bzw. Volumen bei gleicher Dichte) wie das Teilchen, „Hydrodynamischer Halbmesser" a_h = dem Halbmesser der Kugel[1]), die (abgesehen von der gaskinetischen Korrektur) den gleichen hydrodynamischen Widerstand hätte, wie das vorliegende Teilchen, und den „gaskinetischen Halbmesser" a = dem Halbmesser der Kugel mit der gleichen gaskinetischen Korrektur[2]). Man kann jetzt aus v gar nichts folgern über die Größe, d. h. den Radius a_v, sondern (abgesehen von der gaskinetischen Korrektur) nur über das Verhältnis a_v^3/a_h. Dies bedeutet an und für sich auch noch keine Aussage über die Größe der Abweichung von der Kugelgestalt. Denn bei ähnlicher Vergrößerung ändert sich der Wert des Verhältnisses.

Jedoch unter gewissen besonderen Voraussetzungen können wir aus der Größe von v bzw. a_v^3/a_h einige allgemeine Schlüsse ziehen, die die Beobachtungen einigermaßen zu bestätigen scheinen. Nehmen wir z. B. an, daß die auf der Suche nach dem Subelektron ausgewählten Teilchen abgeplattet seien und alle etwa gleiche große Achsen hätten — schlechtere Sichtbarkeit oder anderes setzt hier vielleicht eine natürliche Grenze —, also bei breitseitigem Fallen alle von etwa gleichem a_h[3]), so werden kleinere v kleinere a_v bedeuten, also verhältnismäßig stark abgeplattete Teilchen. Hier werden also starke Abweichungen der Ladung zu erwarten sein. Tatsächlich zeigt

---

[1]) = a/δ in der Bezeichnungsweise des Herrn Gans (l. c.).

[2]) Die Form dieses Ansatzes ist natürlich willkürlich, sie eignet sich jedoch für Abschätzungen, wie man im folgenden sehen wird.

[3]) a_h ändert sich bei breitseitig fallenden Platten verhältnismäßig wenig mit abnehmender Dicke. Man kann übrigens bei dieser Überlegung ebensogut von der Annahme ausgehen, die Teilchen hätten ungefähr das gleiche Volumen; auch für schmalseitiges Fallen oder für „Stäbchen" führt die Überlegung im wesentlichen zum gleichen Ergebnis.

sich dies in den Bärschen Beobachtungen an Platinteilchen — das Material, bei dem die Unterschreitungen sehr stark sind — im allgemeinen bestätigt. Insbesondere ergibt sich der beste Wert für e ($6{,}22 \cdot 10^{-10}$) für die höchste Fallgeschwindigkeit ($7{,}75 \cdot 10^{-3}$) und der niedrigste Wert für e ($0{,}054 \cdot 10^{-10}$) bei der niedrigsten Fallgeschwindigkeit ($0{,}618 \cdot 10^{-3}$) [1]). Unter der gleichen Voraussetzung erklärt sich die in den Arbeiten der Ehrenhaft-Schule immer wiederkehrende Behauptung, daß bei den kleineren Teilchen immer kleinere Ladungen gefunden würden. Denn kleinere Teilchen bedeuten nach der dort benutzten Berechnungsweise [Gl. (2)] kleines v, d. h. nach unserer Voraussetzung stark abgeplattete Teilchen. Eine entsprechende Feststellung läßt sich an den Messungen des Herrn Bär machen. An seinen größten Teilchen (Paraffin, etwa $3 \cdot 10^{-5}$ cm Durchmesser) treten (nach Ehrenhaft berechnet) keine Unterschreitungen auf, an Selen (1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm) mäßige, an Platin (0,2 bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm) sehr starke. Auch nehmen bei Platin die Ladungen deutlich mit abnehmendem Durchmesser ab. Das gleiche zeigt sich bei Wolter [2]) an Platin-, Kupfer- und Schwefel, bei Radel [3]) an Goldteilchen. Wenn alle Teilchen unserer Annahme entsprechend etwa gleichen Maximaldurchmesser oder gleiches Volumen hätten, würde man im e-a-Diagramm eine Kurve erhalten müssen, die, von dem Elementarquantum beginnend, mit fallenden a zu fallenden e laufen würde. Da nun aber natürlich in Wirklichkeit verschiedene Teilchengrößen vorkommen werden, so muß aus dieser Kurve ein Streifen werden, d. h. wir müssen bei Abweichungen von der Kugelgestalt eine verhältnismäßig starke Streuung der Unterschreitungen erhalten. Dies ist tatsächlich der Fall, wie man etwa bei Wolter (l. c.) besonders an den Diagrammen für Kupfer und Platin erkennen kann. Daß es sich hierbei nicht um Beobachtungsfehler handelt, folgt aus der recht gut stimmenden Ganzzahligkeit des Verhältnisses der an einzelnen Teilchen gemessenen verschiedenen Ladungen. Auf diese Weise klären sich also auch zwanglos die auffallend großen Streuungen, da eben einem Wert des scheinbaren Radius verschieden große Teilchen verschiedener Gestalt entsprechen können. Die Adsorptionshypothese wird sich gerade mit dieser Tatsache der großen Streuung schwerer abfinden können. Auch die Unabhängigkeit der Unterschreitungen vom Druck (Wolter, l. c.) fügt sich unserer Deutung unschwer ein. Daß fast durchweg Unterschreitungen, nicht Überschreitungen beobachtet werden, steht im

---

[1]) Bär, l. c., S. 192.
[2]) K. Wolter, ZS. f. Phys. **6**, 339, 1921.
[3]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1920.

Einklang mit dem Sommerfeldschen Resultat (für das Stokessche Gebiet), daß für breitseitiges und schmalseitiges Fallen von Plättchen und Stäbchen sich Unterschreitungen ergeben müssen.

All dies erweckt entschieden den Eindruck, daß Abweichungen von der Kugelgestalt als die wahrscheinliche Ursache der Unterschreitungen in Frage kommen. Da Herr Bär ausführliche Zahlenangaben gibt, so seien seine Platinversuche, die nach seiner Berechnungsweise die stärksten Dichteunterschreitungen (bis 0,18), nach der Ehrenhaftschen die größten Ladungsunterschreitungen (bis $0{,}054 . 10^{-10}$) liefern, noch etwas näher diskutiert. Herr Bär selbst wählt den Kunstgriff, aus zwei Fallbeobachtungen bei verschiedenen Drucken Radius und Dichte unter Zugrundelegung des Cunninghamschen Fallgesetzes zu berechnen. Er behandelt also a und δ als Unbekannte und rechnet im übrigen nach Gl. (1) und (2), was natürlich Kugelgestalt voraussetzt. Auf diese Weise gelangt er zu Ladungen zwischen 2,21 und $28{,}0 . 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten, muß aber dafür Dichten bis herunter zu 0,180, im Maximum = 8,52, in Kauf nehmen. Er hält diese Dichten für reell und sucht sie durch schwammige Struktur oder fetzenförmige Gestalt[1]) zu erklären. Nun kann man jedoch, wie Herr Bär auch selbst anführt, seine Beobachtungen auch so erklären daß der Dichtewert normal ist, aber A verhältnismäßig kleine Werte annimmt. Da hierbei sehr kleine Werte auftreten, so lehnt Herr Bär diese Deutung ab. Wir möchten jedoch gerade diese Deutung sehr wohl annehmen und in den kleinen A-Werten einfach den Hinweis darauf sehen, daß Abweichungen von der Kugelgestalt vorliegen. Da in diesem Falle alle numerischen Folgerungen unsicher werden, können natürlich so auch recht kleine A-Werte herauskommen, die nicht an den bei Kugeln festgestellten Werten gemessen werden können.

Trotz der erwähnten Unsicherheit der rechnerischen Grundlagen wollen wir eine Abschätzung versuchen, welche Abplattungen angenommen werden müssen, um die scheinbaren Dichte- bzw. Ladungsunterschreitungen zu erklären, sie jedoch auf den mittleren Wert der von Bär errechneten Platindichte beschränken. Nach Gl. (1) bzw. (3) hängt e lediglich vom Produkt $a^3\sigma$ ab. Wir erhalten also jeweils dieselben Werte für e wie Herr Bär, wenn wir unter Beibehaltung der normalen Platindichte den „Volumradius" a_v entsprechend kleiner

[1]) Das Erstere dürfte prinzipiell zulässig erscheinen, sofern man einen „kugeligen Schwamm" annimmt. Im zweiten Falle verliert die Berechnungsart ihre Grundlage und damit auch die Folgerungen. Hiergegen erklärt Herr Bär in der Zusammenfassung, daß man nach seinen Ergebnissen auch an nicht kugelförmigem Material noch Ladungsmessungen anstellen kann, sofern man nur die Dichte in der oben angegebenen Weise experimentell bestimmt.



annehmen. Während also Herr Bär aus seinen zwei Fallbeobachtungen a und σ berechnet, berechnen wir unter Zugrundelegung der normalen Pt-Dichte a_h [das wir gleich a_g setzen wollen [1]] und a_v und kommen zum gleichen numerischen Resultat für e wie Herr Bär. Gleichzeitig gestattet dieses Verfahren eine rohe [2]) Abschätzung der Achsenverhältnisse, etwa für abgeplattete Rotationsellipsoide. Denn a_h/a_v ist ein Maß für dieses Achsenverhältnis.

Sei σ die „Bärsche Dichte" und $a_h = a_{Bär} =$ „Bärscher Radius", so gilt:

$$a_h^3 \sigma = a_v^3 . 21,4. \tag{5}$$

Der Mittelwert der σ-Werte ist 2,4; also ist im Mittel $a_h/a_v \simeq 2$ [3]), was für Plättchen, die quer zur Breitseite fallen, einem Achsenverhältnis von 1 : 10 entspricht. Bedenkt man, daß durch die Auswahl geringer Fallgeschwindigkeiten gerade stark von der Kugel abweichende Teilchen herausgesucht sein dürften, daß ferner durch die Brownsche Rotationsbewegung noch ein unkontrollierbares Moment hinzugebracht wird, daß die Annahme $a_h = a_g$ in unserer Rechnung enthalten, bzw. daß der benutzte Zahlenwert für $A = 1,2$ reichlich unsicher ist, so wird man ein solches Achsenverhältnis wohl lieber annehmen als eine mittlere Dichte von 2,4.

Während wir diese Abschätzung noch in Anlehnung an die Gleichungen für sehr kleine Teilchen durchgeführt haben, wollen wir nun noch eine solche von dem anderen Extrem aus vornehmen, nämlich unter der Annahme, die Teilchen seien so stark abgeplattet, daß wir die gaskinetische Korrektur vernachlässigen können. Wir berechnen nach der einfachen Stokesschen Gleichung die Ladung e und können hieraus hinterher nach der obigen Sommerfeldschen Regel das Achsenverhältnis abschätzen. Wir erhalten so als Ladungen für die Platinteilchen des Herrn Bär die in Spalte 2 der folgenden Tabelle angegebenen Werte.

Sehen wir von dem extrem liegenden Wert 0,620 ab, so kommen wir für den nächstniedrigen Wert 1,533 unter Zugrundelegung des Elementarquantums als richtigen Wertes nach der Sommerfeldschen Regel bereits wieder zu einem Wert des Achsenverhältnisses von

---

[1]) Diese Annahme ist natürlich auch willkürlich. Sie oder eine ähnliche ist jedoch unerläßlich, sofern man überhaupt eine Abschätzung vornehmen will. Da a_h mit der Abplattung wächst und die gaskinetische Korrektur cet. par. hierbei abnehmen dürfte, so erscheint die Annahme $a_h = a_g$ in Rücksicht auf Gleichung (4) unter den möglichen einfachen als die geeignete.

[2]) Roh, da die Abschätzung streng nur für den Stokesschen Bereich gilt.

[3]) Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß man es vorwiegend mit „Plättchen" nicht mit „Stäbchen" zu tun hat.



etwa 1 : 9. Als Kuriosum sei erwähnt, daß der Mittelwert der so errechneten e-Werte $4{,}64 \,.\, 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten ist. Man kommt also unter Anwendung der einfachen Stokesschen Gleichung zu wesentlich plausibleren Werten der Ladung als mit Stokes-Cunningham (Spalte 4)[1]. Anwendung der Kugelgleichungen mit gaskinetischer Korrektur scheint demnach bei Abweichung von der Kugelgestalt größere Fehler zu bedingen als die gänzliche Vernachlässigung der gaskinetischen Korrektur. Oder mit anderen Worten: Die Annahme stärker abgeplatteter Teilchen scheint der Wirklichkeit ziemlich zu entsprechen.

Nummer des Teilchens	$e \,.\, 10^{10}$ nach Stokes ($n = 1$)	$e \,.\, 10^{10}$ nach Stokes-Cunningham ($n = 2$)	$e \,.\, 10^{10}$ nach Stokes-Cunningham ($n = 1$)
425	1,827	3,79	0,801
427	6,68	13,74	2,815
428	4,62	9,82	2,079
429	2,96	6,18	1,244
430	1,877	3,31	0,486
431	13,23	28,50	6,22
432	1,533	2,04	0,206
434	5,29	6,73	0,948
438	2,285	2,81	0,261
439	3,94	6,06	0,740
442	8,75	16,14	2,52
444	0,620	0,70	0,056
445	8,87	14,55	1,992
446	3,05	4,56	0,532
447	3,89	5,87	0,4645
448	6,48	8,21	0,7915
450	4,375	6,53	0,783
451	4,47	6,60	0,750
452	4,72	7,315	0,910
453	4,67	5,73	0,503
454	5,875	7,86	0,797
456	3,30	4,96	0,594
458	11,55	16,34	1,838
460	4,26	5,30	0,496
462	2,11	2,70	0,2615
465	2,022	2,535	0,2393
466	1,975	2,17	0,1728

[1]) Zusatz bei der Korrektur. Nachträglich konnte ich feststellen, daß Herr Fürth (Ann. d. Phys. **63**, 533 f., 1920) an Silberteilchen bei Benützung der einfachen Stokesschen Formel ebenfalls normale e-Werte erhielt, während sich nach Cunningham Unterschreitungen ergaben. Herr Fürth folgert, daß bei besonders kleinen kugeligen Teilchen „die Cunninghamsche Korrektur am Stokesschen Gesetz nicht den tatsächlichen Verhältnissen gerecht wird, sondern vielmehr das unkorrigierte Stokessche Gesetz zur Anwendung zu kommen hat.“ Seine Erklärung ist also von der unsrigen durchaus verschieden. Es erscheint unwahrscheinlich, daß zwei Stokessche Gebiete durch ein Cunninghamsches getrennt sein sollten.

Daß man die kleinen e-Werte unter Annahme von Kugelabweichung auf die normalen Werte des Herrn Bär zurückführen kann, wurde oben bereits summarisch gezeigt. Zur Illustration dessen und des starken Einflusses der Abweichungen im Unter-Stokesschen Gebiet diene noch das Folgende.

Aus Gleichung (2) ergibt sich für Kugeln:

$$a = \pm \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\mu v}{\sigma g} + \left(\frac{Al}{2}\right)^2} - \frac{Al}{2}. \tag{6}$$

Setzen wir für abgeplattete Teilchen $a_h = a_g = n \, . \, a_v$, so wird:

$$a_v = \pm \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\mu n v}{\sigma g} + \left(\frac{Al}{2n}\right)^2} - \frac{Al}{2n}. \tag{7}$$

Nach unserer obigen Feststellung war aus den Bärschen Fallversuchen bei zwei verschiedenen Drucken unter der Annahme breitseitig fallender abgeplatteter Teilchen im Mittel ein Achsenverhältnis 1:10 bzw. $n = 2$ zu folgern. Berechnet man nun durchweg mit $n = 2$ aus den Bärschen Versuchen (etwa bei normalem Druck) nach (7) a_v und nach (3) die Ladung e, so wird man, falls unsere Annahmen der Wirklichkeit nahekommen, teils größere, teils kleinere Ladungen als das Elementarquantum erwarten dürfen, da ja $n = 2$ nur einen Mittelwert darstellt. Tatsächlich ergeben sich so[1]) die in Spalte 3 der Tabelle angegebenen Werte um das Elementarquantum verteilt, während die nach (1) und (2) berechneten, in Spalte 4 angegebenen Werte die starken Unterschreitungen zeigen. Wir sehen also, daß wir unter der Annahme abgeplatteter Teilchen und unter entsprechender Modifikation der rechnerischen Grundlagen, wenn diese natürlich auch nur annähernd richtig sein kann, zu plausibleren Resultaten gelangen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die neueren Ergebnisse über „Subelektronen" durchaus die Möglichkeit offen lassen, die Unterschreitungen lediglich durch Abweichungen von der Kugelgestalt zu erklären, ohne daß man starke Dichteunterschreitungen hinzuziehen muß. Vielmehr weisen zahlreiche Beobachtungen geradezu auf die Abweichung von der Kugelgestalt als Ursache der Unterschreitungen hin.

Leipzig, 5. Januar 1923.

---

[1]) Mit $A = 0{,}903$ (s. Bär, l. c., S. 185).

Über eine Leuchterscheinung an Wolframanoden.

Von **Marin Katalinić** in Vel. Kikinda (Jugoslavien).

(Eingegangen am 15. Januar 1923.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Wolfram in verdünnten H_2SO_4-Lösungen beobachtete ich, daß W, als Anode verwendet, den Strom sehr stark unterdrückt, während es als Kathode ihn ungehindert durchläßt. Dieses Verhalten des Wolframs untersuchte ich in verschieden konzentrierten Schwefelsäurelösungen und bei verschiedenen Stromspannungen von 2 bis 120 Volt und bei verschiedenen Stromstärken (bis $^1/_{250}$ Amp. hinunter).

Als Wolframelektrode verwendete ich Wolframdrähte von 0,73 bis 0,84 mm Dicke, die in ein einerseits eng ausgezogenes Glasrohr eingesteckt wurden derart, daß der Wolframstift 1 bis 2 cm in die Flüssigkeit frei hineinragte. Als zweite Elektrode dienten breite Platten aus Pb, Cu, Al oder Pt.

Unmittelbar nach dem Stromschluß beobachtet man bei Stromspannungen bis ungefähr 50 Volt eine allmähliche Abnahme der Stromstärke. Bei ungefähr 60 Volt und davon aufwärts, bei kurzgeschlossenem Vorschaltwiderstande, vollzieht sich diese Stromabnahme derart rasch, daß sie als eine fast momentane Stromdrosselung eintritt. Die Geschwindigkeit dieser Stromabnahme nimmt überhaupt mit der Stromspannung bzw. mit der Stromstärke zu: während beispielsweise bei 2 Volt Spannung 5 bis 10 Minuten bis zu einer starken Stromunterdrückung verstreichen, ist von 60 Volt aufwärts eine fast vollständige Stromdrosselung (Stromstärke 0,1 bis 0,2 Amp. bei kurzgeschlossenem Vorschaltwiderstand) bereits nach 1,5 Sekunden vollzogen. Andererseits nimmt diese Geschwindigkeit mit der freien Stiftslänge ab. Folglich nimmt sie mit der Stromdichte bzw. mit der Jouleschen Wärme auf 1 mm² der Stiftsoberfläche zu.

Diese Stromunterdrückung an den W-Anoden wird durch die Bildung von Wolframoxyden, die einen hohen spezifischen Leitungswiderstand besitzen, an der Anodenoberfläche bedingt. Nach ihren qualitativen Eigenschaften überwiegen bei niedrigen Spannungen die niederen Oxyde WO_2 und W_2O_5, während von 60 Volt aufwärts überwiegend das zitronengelbe WO_3 gebildet wird. Im Wechselstrome zeigt sich eine Schwächung derjenigen Phase, für die der Wolframstift die Anode bildet (positive Phase), gegen die negative Phase.

Andererseits wird dieser Vorgang von einer eigentümlichen Leuchterscheinung an der Wolframanode begleitet. Bei ungefähr 60 Volt erscheint um den freien Teil des Stiftes ein unbeständiges, schwaches grünliches Glimmlicht, welches den Stift dicht umgibt. Mit der Stromspannung nimmt auch seine Intensität und seine Beständigkeit zu, so daß es bei den Spannungen oberhalb 100 Volt zu einer ständigen Erscheinung wird. Auch bei einer 30fachen Vergrößerung scheint dasselbe unmittelbar an der Stiftsoberfläche zu haften. Seine Intensität ist gewöhnlich an der Stiftsspitze am größten. Manchmal aber tritt in ihm eine langsame wellenförmige Bewegung von der Spitze zum Glasrohre hinauf ein. Eine jede solche „Welle" hat in ihrer Mitte ihre größte Intensität und ist von der folgenden durch eine enge dunkle Zone getrennt. Ein Spektrum dieser Erscheinung konnte ich wegen ihrer Lichtschwäche nicht beobachten.

An Wolframkathoden ist vor dem Eintritt der Stromunterbrechung, die bei 60 Volt ungefähr einsetzt, kein Leuchten zu bemerken.

Derartiges Leuchten ist auch im Wechselstrome bemerkbar. Aber sein Bild im rotierenden Spiegel (schmale Lichtstreifen durch breite dunkle Banden getrennt) bezeugt, daß es nur einer Stromphase entspricht.

Um die Natur dieser Leuchterscheinung zu ergründen, habe ich das diesbezügliche Verhalten des Wolframs in verschiedenen Elektrolyten untersucht.

Verdünnte HNO_3 (5 Proz.). Bis 100 Volt ist weder an der W-Anode noch an der W-Kathode irgendwelches Leuchten zu bemerken. Schon vor 60 Volt (beim kurzgeschlossenen Vorschaltwiderstande) ist die Stromdrosselung an der W-Anode vollständig; das Amperemeter weist keinen Strom auf. Erst von 100 Volt aufwärts ist am Stifte eine sehr schwache Gasentwicklung bemerkbar (0,1 bis 0,2 Amp.) und zugleich erscheint in der Dunkelheit ein sehr schwaches Glimmlicht um den Stift. Erhöht man sprungweise die Spannung, so entspricht jedem Spannungssprung eine plötzliche Erhöhung der Intensität des Glimmlichtes, welche aber bald abnimmt, um nach zwei bis drei Minuten auf die frühere Intensität zurückzusinken. Verwendet man einen vollständig reduzierten Stift (durch Unterbrechung an der Kathode), so ist beim Stromschluß bereits bei 60 Volt ein kurzes Aufleuchten im Augenblicke des Stromschlusses bemerkbar, welches aber nach 0,5 bis 1 sec vollständig verschwindet. Wird nun der Strom unterbrochen und noch einmal geschlossen, so ist kein Aufblitzen zu bemerken. — Im Wechselstrome erscheint ein dauerndes Glimmlicht; im rotierenden Spiegel zerfällt es hier auch in schma

Lichtstreifen. Es entspricht folglich nur einer Phase ebenso wie in der Schwefelsäure.

Dieselbe Erscheinung wiederholt sich in verdünnten Lösungen von $CuSO_4$; ein ständiges Leuchten tritt auch hier schon bei 80 Volt ein. — Nach jeder anodischen Verwendung in allen diesen Elektrolyten war der Wolframstift mit einer kompakten Oxydschicht bedeckt, die hauptsächlich aus WO_3 bestand.

30 proz. NaOH-Lösung. Während des ganzen Experimentes ist von 60 Volt aufwärts ein starkes Zischen von der Anode vernehmbar. Obwohl die durchgehende Stromstärke 5 bis 8 Amp. beträgt, ist keine Gasentwicklung an der Wolframanode zu bemerken. Indessen ist kein Glimmlicht am Wolframstifte wahrzunehmen, ein kurzes Aufblitzen im Augenblicke des Stromschlusses ausgenommen. Der Wolframstift nimmt dabei sehr schnell an Dicke ab und ändert dabei fortwährend die Farbe, die rasch aus blanker in die graue und dunkle und umgekehrt übergeht. Auch im Wechselstrome ist kein Leuchten zu bemerken.

30 proz. Na_2CO_3-Lösung. Bei kurzgeschlossenem Vorschaltwiderstande und bei der Stromspannung 60 bis 70 Volt ist die Stromdrosselung beinahe vollständig. Die durchgehende Stromstärke beträgt nicht einmal 0,1 Amp. Kein Leuchten ist wahrnehmbar. Bei ungefähr 80 Volt entsteht an der Anode ein scharfes Zischen und bei einem gleichzeitigen Sprung der Stromstärke auf 1 bis 2 Amp. und einer starken Gasentwicklung beginnt das Leuchten an der Wolframanode sich bemerkbar zu machen und nimmt mit jeder Spannungszunahme an Intensität zu. Gleichzeitig beginnt die Aufzehrung des Wolframstiftes ebenso wie in NaOH. Nach dem Experimente ist seine Oberfläche rauh und platinglänzend. Im Wechselstrome erscheint ein ziemlich intensives Leuchten, welches aber von nur einer Phase erzeugt wird.

15 proz. Salzsäure. An der Wolframanode entsteht bei 60 bis 70 Volt an der ganzen freien Stiftslänge eine unzusammenhängende WO_3-Schicht, die nach zwei bis drei Minuten stellenweise 0,5 bis 1 mm dicke unregelmäßige Anhäufungen aufweist. Gleichzeitig entsteht im Elektrolyten in der Umgebung des Stiftes eine weißliche Suspension von WO_3. Die durchgehende Stromstärke beträgt 2 bis 3 Amp. und die Gasentwicklung am Stifte ist ziemlich ausgiebig. Aber kein Leuchten ist zu bemerken, ein schwaches Aufleuchten beim Stromschluß ausgenommen. — Erhöht man die Stromspannung auf 80 Volt und davon aufwärts, so tritt eine plötzliche Stromdrosselung ein. Die Gasentwicklung verschwindet fast gänzlich und die Stromstärke sinkt

beinahe auf Null. Der Stift bedeckt sich mit einer kompakten Schicht von WO_3 und von ihm ist ein scharfes Zischen vernehmbar. Gleichzeitig erscheint um den Stift ein schwaches Leuchten, welches hier auch mit der Stromspannung zunimmt. — In beiden Fällen entstanden im Glasrohre knapp oberhalb der engen Öffnung rotbraune Nadeln, die am wahrscheinlichsten aus Wolframoxychlorid bestehen dürften. — Alle beschriebenen Erscheinungen wurden auch an einem 10 cm langen Stifte beobachtet. Ein solcher leuchtete dann auf seiner ganzen Länge und bedeckte sich dabei mit einer zusammenhängenden Schicht von WO_3, die den Strom fast vollständig unterdrückte. Das Leuchten war im Augenblicke des Stromschlusses am intensivsten, um nach etwa 1 sec auf seine gewöhnliche Intensität zu sinken. Aber auch im Verlaufe des Versuches tritt in verschiedenen Punkten ein kurzes intensives Aufblitzen auf. — Das Leuchten im Wechselstrome erscheint auch in der Salzsäure und wird von bloß einer Phase, und zwar der positiven erzeugt.

Zusammenfassung. Das beschriebene Glimmlicht ist laut diesen Versuchen eine Begleiterscheinung der Wolframtrioxydbildung. Allem Anschein nach ist es mit der Feuererscheinung identisch, die die Oxydation des pyrophorischen Oxydes WO_2 an der Luft begleitet [1]). Die Oxydation von WO_2 geschieht hier im ausgeschiedenen Sauerstoff.

Für diese Erklärung spricht hauptsächlich die Tatsache, daß die untere Spannungsgrenze (etwa 60 Volt), bei der diese Leuchterscheinung sich zu bilden anfängt, mit der unteren Spannungsgrenze übereinstimmt, bei der die Bildung von WO_3 beobachtet wird. Andererseits stimmt damit auch das beobachtete kurze Aufblitzen der reduzierten W-Anoden im Moment des Stromschlusses überein. Um so mehr, da solches Aufblitzen auch bei denjenigen Stromspannungen stattfindet, bei denen in einigen der verwendeten Elektrolyte kein dauerndes Leuchten stattfindet (HNO_3, HCl unterhalb 80 Volt, NaOH).

Aus dieser Erklärung ist zu folgern, daß die Oxydation des Wolframs an der Anode zu WO_3 stufenweise vor sich geht. Danach sollte sich auch oberhalb 60 bzw. 80 Volt immer zunächst das Oxyd WO_2 bilden, welches dann im ausgeschiedenen Sauerstoff zu WO_3 oxydiert wird, welcher Vorgang von der genannten Leuchterscheinung begleitet wird. Dieser Prozeß findet beim Stromschluß immer statt, wenn ein vorher reduzierter Stift zum ersten Male in Verwendung kommt. Ist einmal eine genügend starke und kompakte Schicht von

---

[1]) Treadwell, Lehrb. der analyt. Chem. 1, 513, 1919; Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. anorgan. Chem. 2, 608.

WO_3 gebildet worden, so daß eine Stromdrosselung eintritt, so findet keine Oxydation und folglich kein Leuchten mehr statt, weil kein oder zu wenig Sauerstoff ausgeschieden wird (HNO_3, Na_2CO_3). Weitere Oxydation findet bei jeder Spannungserhöhung statt (Stromzunahme, größere Joulewärme an der Oberfläche); deswegen wird dabei erneutes Leuchten sichtbar.

Die Abhängigkeit der Leuchterscheinung und der Bildung von WO_3 von der Stromspannung bzw. von der Stromstärke, wird dadurch erklärt, daß zur raschen Oxydierung von WO_2 zu WO_3 ein bestimmter Temperaturgrad nötig ist. Dieser wird dabei durch einen bestimmten Betrag der Joulewärme hergestellt, die sich in der Oxydschicht an der Oberfläche bildet, weil die Wolframoxyde einen hohen Leitungswiderstand besitzen [1]. — Bei etwas höheren Stromspannungen, wobei die durchgehende Stromstärke hoch genug ist, um größere Beträge an Joulewärme an der Stiftoberfläche zu erzeugen, geraten geringe Elektrolytsteile in der unmittelbaren Umgebung des Stiftes ins Sieden, wobei Teilchen des Trioxyds abgerissen werden (Suspension). Damit wird Gelegenheit zur erneuten Oxydation geboten und dadurch tritt dauerndes Leuchten ein (vgl. HNO_3).

In $NaOH$ ist kein Leuchten zu bemerken, weil sich das gebildete WO_3 sofort im durch die Joulewärme erwärmten $NaOH$ löst und in das Natriumwolframat übergeht [2]. — In der Salzsäure wird das Metall durch das feuchte ausgeschiedene Chlor zunächst in das Oxychlorid übergeführt, welches zerfällt und WO_3 liefert.

Vel. Kikinda (SHS), Ende Dezember 1922.

---

[1]) Nach einer Berechnung auf Grund anderer quantitativen Versuche, die erst noch zur Publizierung gelangen, beträgt der spezifische Leitungswiderstand vom trockenen WO_3 904 800 Ω pro 1 cm^3.

[2]) Treadwell, a. a. O. 1, 514.

Über die Art der Anregung des Atom- und Molekülspektrums von Wasserstoff durch Elektronenstoß[1]).

Von **Victor v. Keußler** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1922.)

Durch Messungen der Ionisierungsspannung des Wasserstoffmoleküls sowie durch theoretische Überlegungen ist es wahrscheinlich geworden, daß bei der niedrigsten Ionisierungsstufe des Wasserstoffs ein Zerfall des Moleküls in ein normales H-Atom, ein H^+-Ion und ein Elektron eintritt. Dabei nimmt man an, daß der Primärprozeß die Anregung eines Moleküls in einen höheren Quantenzustand darstellt. Wenn das angeregte Molekül gleich oder mehr Energie besitzt, wie der Summe der Dissoziationsarbeit des Moleküls und der Ionisierungsarbeit des Atoms entspricht, so kann das angeregte Molekül durch eine Störung, z. B. durch einen Zusammenstoß mit einem fremden Atom oder Molekül, einen Zerfall in die oben genannten drei Komponenten erleiden[2]). Diese Ionisierungsstufe liegt nach Messungen von Thea Krüger[3]) bei 17,1 Volt, während amerikanische Forscher Werte von etwa 16 bis 16,5 Volt fanden. Diese Differenz ist jetzt zugunsten der niedrigeren Werte entschieden. Sie war hervorgerufen durch Benutzung des Heliums als Eichgas, wobei für die Anregungsspannung des Heliums ein, wie wir jetzt wissen[4]), um 0,7 Volt zu hoher Wert zugrunde gelegt wurde. Die Ionisierungsstufe, bei der dem H_2-Molekül ein Elektron entrissen und ein H_2^+-Ion gebildet wird, ist noch nicht experimentell festgestellt. Sie soll nach den gut begründeten theoretischen Vorstellungen von Pauli[5]) und Niessen[6]) bei 23,7 Volt liegen. Berechnet man aus der Ionisierungsstufe bei 16,4 Volt[7]) nach den obigen Anschauungen die Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls, indem man als Ionisierungsarbeit des

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) Eine ganz analoge Anschauung wird von Stern und Volmer (ZS. f. wissensch. Photogr. **19**, 276, 1920) für photochemische Prozesse vertreten.

[3]) Ann. d. Phys. **64**, 288, 1921.

[4]) J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 155, 1922.

[5]) W. Pauli jr., Ann. d. Phys. **68**, 117, 1922.

[6]) Physica **2**, 345, 1922.

[7]) Einige anscheinend zuverlässige Bestimmungen dieser Ionisierungsstufe ergeben folgende Werte: Thea Krüger (korrigiert) 16,4; Foote u. Mohler 16,5; Duffendack 16,35. Diese Autoren vertreten den gleichen Standpunkt bei der Deutung der Ionisierungsstufe, wie er in dieser Arbeit angenommen wird. Siehe insbesondere die Arbeit von Duffendack (Phys. Rev. **20**, 665, 1922), der die Ionisation der Moleküle und Atome getrennt untersucht hat.

H-Atoms den aus dem Bohrschen Modell berechneten Wert von 13,5 Volt zugrunde legt, so ergibt sich 2,9 Volt, was 68 kcal/Mol entspricht, also ein Wert, der wesentlich kleiner ist als der bisher angenommene und von Langmuir aus thermischen Bestimmungen gefundene (84 kcal). Diese Diskrepanz wird die Deutung der Ionisierungsstufe bei 16,4 Volt als zweifelhaft erscheinen lassen, trotzdem durch die Ionisation von Jod der Nachweis als erbracht angesehen werden kann, daß hier die niedrigste Ionisierungsstufe mit einem Zerfall des Moleküls in Atome gekoppelt ist[1]). Bei dieser Sachlage erscheint es wünschenswert, in ausführlicherer Weise, als das bei Franck in seinem letzten zusammenfassenden Bericht[2]) geschehen ist, zu untersuchen, inwieweit man durch Untersuchungen über die Anregung der Spektren des Wasserstoffs, sei es durch vorliegendes Material, sei es durch neue Messungen die obige Auffassung bestätigen kann.

Wenn ein angeregtes Molekül, das eine Energie $\gtreqless (D + I)$ enthält (wobei mit D die Dissoziationsarbeit des Moleküls, mit I die Ionisierungsarbeit des Atoms bezeichnet ist), beim Zusammenstoß in ein normales Atom, ein +-Ion und ein freies Elektron zerfallen kann, so muß ein Molekül, das eine Energie $\gtreqless (D + A)$ enthält (wobei unter A die Anregungsspannung des Atoms zu verstehen ist), bei einer Störung durch Zusammenstoß zerfallen können in ein normales und ein angeregtes Atom. Man muß also, wenn man Wasserstoffmoleküle mit Elektronen entsprechender Geschwindigkeit bombardiert, und die angeregten Moleküle vor der Ausstrahlung mit anderen Molekülen oder Atomen zusammenstoßen läßt, das Auftreten des Linienspektrums des Atoms bekommen auf Kosten des Viellinienspektrums des Moleküls. Damit soll nicht gesagt sein, daß ein angeregtes Molekül, welches die Energie $\gtreqless (D + A)$ enthält, bei einem Zusammenstoß immer in ein normales Atom und ein angeregtes zerfallen wird. Vielmehr bestehen außer dieser noch die Möglichkeiten, daß das angeregte Molekül in zwei schnelle nichtangeregte Atome zerfällt, oder daß das angeregte Molekül einen Teil seiner Energie beim Zusammenstoß abgibt und dadurch in einen niedrigeren Anregungszustand übergeht[3]).

Wie schon Franck erwähnt hat, kann man die Resultate von Merton und Nicholson[4]) über die Spektren, die man bei einer

[1]) Smyth u. Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1921.
[2]) Phys. ZS. **22**, 466, 1921.
[3]) J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.
[4]) Merton u. Nicholson, Proc. Roy. Soc. London **96**, 112, 1920; Merton, ebenda **96**, 382, 1920.

elektrischen Entladung bei einem Gemisch von sehr wenig Wasserstoff und viel Helium erhält, auf diese Weise deuten. Bei Merton und Nicholson tritt unter diesen Bedingungen die Balmerserie bis zum 13. Gliede auf, während das Vielllinienspektrum nur zum kleinen Teil erhalten bleibt. Wie l. c. näher ausgeführt, werden hier die Wasserstoffmoleküle von Elektronen mit Geschwindigkeiten von 0 bis etwa 20 Volt getroffen und, nachdem sie so ihre Anregung erfahren haben, bei dem gewählten He-Druck vor der Ausstrahlung durch Zusammenstöße gestört. Dadurch werden also entweder die stark angeregten Moleküle zerfallen in Atome und angeregte Atome und so ein Linienspektrum ergeben, oder es tritt ein Zerfall ohne ein entsprechendes Leuchten ein, oder ein Teil der Energie wird an das stoßende Atom abgegeben, so daß statt des Viellinienspektrums, das die stark angeregten Moleküle emittieren, nunmehr ein Viellinienspektrum auftritt, welches der Emission schwächer angeregter Moleküle entspricht. Dieses Viellinienspektrum soll im folgenden als „minderwertiges“ Viellinienspektrum bezeichnet werden. Im Gegensatz dazu soll das bei der Emission stärker angeregter Moleküle auftretende das „hochwertige“ genannt werden. Somit ist das Verschwinden des Viellinienspektrums bis auf den minderwertigen Teil verständlich. Das beobachtete Linienspektrum kann dagegen teils durch den Zerfall des Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom erklärt werden, teils dadurch, daß die bei der Dissoziation entstandenen freien Atome wiederum ihrerseits durch Elektronenstöße angeregt werden. Wir möchten glauben, daß wegen der vermutlich starken Wiedervereinigung der Wasserstoffatome der erste Prozeß der wesentliche sein könnte. Eine größere Sicherheit der Schlußweise wird man jedoch erhalten, wenn man dieselben Resultate, wie Merton und Nicholson, unter Bedingungen erhalten kann, bei denen es noch unwahrscheinlicher ist, daß einmal entstandene freie Atome vor der Wiedervereinigung von Elektronen getroffen werden. Ehe zur Beschreibung solcher Versuche übergegangen wird, mögen noch weitere Beobachtungen über die Anregung von Wasserstoffspektren zum Beweise der Vorstellung herangezogen werden, daß angeregte Moleküle, die eine Energie $\gtreqless (D + A)$ enthalten, bei Störungen direkt in ein angeregtes und ein normales Atom zerfallen können.

Betrachten wir, um die Schlußweise zu verstehen, die Art der Anregung des Wasserstoffmoleküls genauer. Dem H_2-Molekül wird man als Anregungsenergie alle die vielen Energiestufen zuerteilen können, die sich durch Überlagerung der Rotations- und Schwingungsquanten über die Elektronensprünge ergeben. Wir werden also

niemals dem Molekül die Energie zuführen können, die mit der Arbeit, die zum Zerfall des Moleküls und Versetzung des Atoms in einen höheren Quantenzustand zu verwenden ist, gerade übereinstimmt. Die Erzeugung eines angeregten H-Atoms, das fähig ist, H_α zu emittieren, wird also auch durch Störung solcher Moleküle erfolgen können, deren Energie wesentlich größer ist, als $D + A_{H\alpha}$. Es fragt sich nun, was mit der überflüssigen Energie geschieht, wenn ein so angeregtes Molekül bei einem Zusammenstoß zerfällt. Nach theoretischen Überlegungen und experimentellen Erfahrungen über Stöße zweiter Art[1]), wird man annehmen müssen, daß sie sich in Translationsenergie des stoßenden Atoms sowie der beiden Bestandteile des zerfallenen Moleküls verwandelt. Wenn das aber der Fall ist, so muß das angeregte Atom dabei stattliche Geschwindigkeiten bekommen können, die die normale Temperaturgeschwindigkeit vielemal übertreffen. Man wird daher einen abnorm großen Dopplereffekt für die so aus dem angeregten Molekül entstandenen angeregten Atome erwarten können.

Merton[2]) hat nun gezeigt, daß bei einer Entladung in ganz reinem Wasserstoff bei den in Spektralrohren üblichen Drucken von einigen Zehnteln Millimeter das Linienspektrum so verwaschen auftritt, daß die Feinstruktur fast völlig verwischt wird. Die Breite dieser Linien ist ferner von der Temperatur völlig unabhängig. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Unschärfe der Linien nur durch den Starkeffekt verursacht wird, denn Merton zeigt weiter, daß ein starker Zusatz von Helium zum Wasserstoff die Linien schmäler werden und deutlicher hervortreten läßt, obgleich offenbar weder die Stromstärke, noch die Ionendichte durch den Heliumzusatz wesentlich geändert wird. Wir möchten die Verwaschenheit der Linien in reinem Wasserstoff, für die sich sonst kein plausibler Grund zu finden scheint, als direkten Beweis für den nach unserer Hypothese geforderten abnorm großen Dopplereffekt ansehen.

Die Wirkung des Heliumzusatzes ist schon oben diskutiert worden. Es tritt jedoch die Frage auf, ob das Schmalwerden der Balmerlinien beim Heliumzusatz dafür zu sprechen hat, daß nunmehr freie Atome durch Elektronenstöße angeregt werden, die auf diese Weise einen normalen Dopplereffekt haben. Gewiß scheint diese Deutung möglich. Jedoch haben wir unter diesen Bedingungen auch beim Zerfall eines angeregten Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom

[1]) Klein u. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921; J. Franck, ebenda **9**, 259, 1922; G. Cario, ebenda **10**, 185, 1922; Cario u. Franck, ebenda **11**, 161, 1922.

[2]) Proc. Roy. Soc. London **97**, 307, 1920.



schmale Linien zu erwarten. Von den aus dem Molekül entstandenen angeregten Atomen haben nämlich unter den Versuchsbedingungen von Merton (40 mm Heliumdruck) nur diejenigen Aussicht, ihre Energie ungestört auszustrahlen, die sehr langsam sind. Alle schnelleren angeregten Atome erleiden während der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes oft Zusammenstöße, wie sich unschwer aus gaskinetischen Daten berechnen läßt. Wenn man vom Starkeffekt (und etwaiger Stoßdämpfung) absieht, sollte es sogar möglich sein, auf diese Weise Spektrallinien zu erzeugen, deren Breite geringer ist, als diejenige, die sich aus der Temperatur nach der kinetischen Gastheorie berechnet. Nach dem bisher Gesagten lassen Messungen der Breiten der Spektrallinien in reinem Wasserstoff und im Wasserstoffheliumgemisch keine eindeutigen Schlüsse zu auf die Temperaturgeschwindigkeit der Wasserstoffatome.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse offenbar, wenn man die Spektra des Wasserstoffs in verunreinigtem feuchten Wasserstoff untersucht. Hier tritt das Linienspektrum auch ohne Zusatz von Helium deutlich auf, und Gehrcke und Lau[1]) haben in ihrem Spektralrohre für die Linien der Balmerserie eine $\sqrt{2}$ mal größere Dopplerverbreiterung gefunden, als für die Linien des Molekülspektrums, wie von der kinetischen Gastheorie gefordert wird. Hieraus ist zu folgern, daß unter diesen Bedingungen sich freie Wasserstoffatome im Rohr durch die Entladung gebildet haben, die dann durch Elektronenstöße angeregt werden. Man kann sich den Vorgang dadurch erklären, daß der Wasserdampf durch die Entladung in H und OH zersetzt wird. Das OH reagiert dann weiter mit H_2 zu H_2O und H, worauf das Spiel von neuem beginnt.

Über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Intensität des Linienspektrums verglichen mit dem Viellinienspektrum sind ferner eine Anzahl von interessanten Beobachtungen von R. W. Wood[2]) gemacht worden, die aber nur insoweit mit unserem Thema in Zusammenhang gebracht werden können, als hier ebenfalls eine wesentliche Verstärkung des Linienspektrums gegenüber dem Viellinienspektrum beim Vorhandensein von Wasserdampf beobachtet wird.

Somit scheinen die in der Literatur befindlichen Angaben, insbesondere die Arbeiten von Merton und Nicholson über die Anregung der Wasserstoffspektra, mit unseren Hypothesen in Einklang zu stehen, aber auch diese sind wegen der komplizierten Verhältnisse in

[1]) Tätigkeitsbericht der Phys.-Techn. Reichsanstalt, ZS. f. Instrumentenkunde **41**, 100, 1921.

[2]) Proc. Roy. Soc. London **102**, 1, 1922; ebenda **97**, 455, 1920.



einem Entladungsrohr mehrdeutig. Z. B. liegt durch die Verwendung eines Induktors eine zeitlich und räumlich sehr variable Elektronengeschwindigkeitsverteilung vor. Das starke Auftreten der Heliumlinien läßt die Möglichkeit zu, daß bei Zusammenstößen angeregter He-Atome mit normalen Wasserstoffmolekülen die letzteren durch einen Stoß zweiter Art zerlegt werden können.

Diese störenden Umstände lassen sich vermeiden, wenn man mit einer Anordnung arbeitet, die gegenüber der von Merton und Nicholson benutzten folgende Abänderungen zeigt. Statt einer selbständigen Entladung wird der Wasserstoff durch Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit und unter Vermeidung einer selbstständigen Entladung angeregt. Die Stromdichte wird möglichst klein gehalten und die Anregung der He-Atome durch Elektronenstöße vermieden, oder möglichst klein gemacht. Man kommt daher zu einer Versuchsanordnung, die eine Modifikation der bei Elektronenstoßuntersuchungen benutzten darstellt.

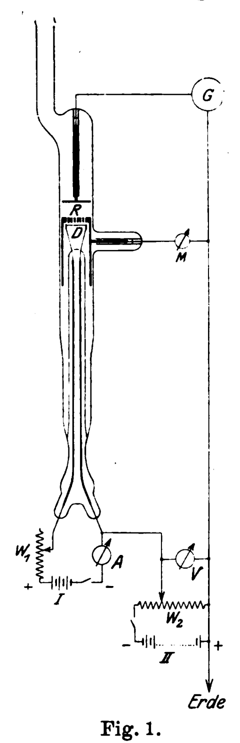


Fig. 1.

Das Versuchsrohr, dessen innerer Durchmesser 15 mm betrug, ist zusammen mit der schematisch angedeuteten Schaltung in Fig. 1 dargestellt. Als Elektronenquelle diente ein 0,2 mm starker Wolframeinkristalldraht *D* von der Firma Julius Pintsch - Berlin. Er wurde erst nach sorgfältigem Entgasen durch Glühen unter ständigem Pumpen benutzt. Dieser Glühdraht befand sich in einem etwa 35 mm hohen Eisenzylinder, der nach außen hin mit einem Platinzuleitungsdraht versehen, von oben durch eine 2 mm starke Eisenplatte verschlossen war, die über dem Glühdraht eine Reihe ritzenförmiger Durchbohrungen besaß, durch welche die vom Glühdraht kommenden Elektronen in den feldfreien Stoßraum *R* eintreten konnten. Diese Form der Anode hatte zum Zweck, das vom Glühdraht kommende Licht abzuschirmen und es nicht durch Reflexion an Metall- und Glasteilen der Apparatur zum Spektrographen gelangen zu lassen, damit das Spektrum nach Möglichkeit frei von einem kontinuierlichen Hintergrunde wäre. Gegenüber der Anode befand sich in einer Entfernung von 7 mm ein Auffänger, bestehend aus einer runden Eisenplatte. Alle Zuleitungsdrähte waren eingeschmolzen. Vor jedem Versuch wurde die Röhre in einem

elektrischen Ofen bis 300° erhitzt, um von den Quecksilberdämpfen, die sich während des Pumpens an den Metallteilen niederschlugen, befreit zu werden. Unmittelbar vor der Röhre befand sich ein Kühlrohr, das mit flüssiger Luft gekühlt wurde und die Quecksilberdämpfe während der Versuche fernhalten sollte.

Das Versuchsrohr stand mit einer Volmerschen Quecksilberpumpe, einem Mac-Leodschen Manometer, einem Palladiumrohr zum Einlassen von Wasserstoff und einem Glasgefäß mit Helium in Verbindung. Das Helium wurde durch langes Stehen über vorher ausgeglühter Kokusnußkohle, die sich in einem in flüssiger Luft getauchten Rohre befand, gereinigt, ehe es durch eine Schleuse in die Apparatur eingelassen wurde. Zum Messen des Heliumdruckes diente ein U-förmiges an einem Ende geschlossenes Manometer, welches an die Apparatur angesetzt war.

Die Schaltung der Akkumulatoren, die zum Heizen des Glühdrahtes verwandt wurden, sowie die Art der Anlegung der beschleunigenden Spannung sind die üblichen und lassen sich aus dem Schaltschema leicht entnehmen. Der Spannungsabfall am Glühdraht betrug etwa 2 Volt. Um die Temperatur des Glühdrahtes beim Variieren des Gasdruckes konstant zu halten, wurden die vom Licht des Glühdrahtes erleuchteten Kanäle in der Anode durch einen Spiegel und eine Linse auf einen Spalt abgebildet und durch Verschieben eines kleinen Graukeiles photometriert.

Wurde der Glühdraht so stark geglüht, daß der Strom zwischen Glühdraht und Anode mehrere Milliampere betrug, so konnte man bei einer angelegten Spannung von 17 bis 18 Volt in der mit Wasserstoff unter etwa 0,05 mm Druck gefüllten Röhre aus den Löchern in der Anode ziemlich scharf begrenzte, schwach violett leuchtende Säulen herauskommen sehen, durch die die Bahn der Elektronen gekennzeichnet wurde. Der Strom vom Auffänger zur Erde betrug dann etwa 10^{-4} Amp. Bei geringerer Spannung oder niedrigerem Druck war die Intensität dieser Leuchterscheinung noch geringer. Mit wachsendem Wasserstoffdruck nahm sie zuerst zu, um darauf wieder abzunehmen und bei einem Druck von etwa 1,5 mm vollständig zu verschwinden. Bei Zusatz geringer Mengen von Helium wurde das Leuchten intensiver, wobei aber die Begrenzungen der Säulen verwaschener wurden. Durch weiteren Zusatz von Helium wurde die Helligkeit geschwächt, und bei einem He-Druck über 5 mm konnte das Leuchten kaum mehr wahrgenommen werden.

Das Verschwinden der scharfen Begrenzungen der Säulen bei Zusatz von Helium ist als Folge der Ablenkungen von Elektronen bei elastischen

Zusammenstößen mit He-Atomen anzusehen. Ebenso erklärt sich die anfängliche Zunahme der Helligkeit des Leuchtens bei Zusatz von Helium aus der Vermehrung der Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen von Elektronen mit Wasserstoffmolekülen infolge dieser Ablenkungen. Das Abnehmen der Helligkeit des Leuchtens ist sowohl im Falle des hohen Wasserstoffdruckes, als auch bei weiterem Heliumzusatz durch Energieverluste der Elektronen vor dem Eintreten in den Stoßraum zu erklären, die bei unelastischen Zusammenstößen genügend schneller Elektronen mit Wasserstoffmolekülen stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit solcher Zusammenstöße wird nämlich sowohl durch die Erhöhung des Wasserstoffdruckes, als auch durch Heliumzusatz vergrößert, durch den die Elektronen gezwungen werden, unter vielfacher elastischer Reflexion an He-Atomen eine komplizierte Zickzackbahn zu beschreiben. Es traten daher in beiden Fällen weniger Elektronen in den Stoßraum ein, und die eingetretenen Elektronen waren infolge des Energieverlustes größtenteils zu langsam, um den Molekülen soviel Energie zuführen zu können, daß beim Zerfall der letzteren bei Zusammenstößen angeregte Atome entstehen konnten. Nach den neuerdings gemachten Erfahrungen[1]) könnte die Erscheinung zum Teil auch durch Stöße zweiter Art erklärt werden. Wie weit aber das Auslöschen des Leuchtens hier auf Stöße zweiter Art zurückzuführen ist, darüber läßt sich vorläufig nichts aussagen.

Das Spektrum der soeben beschriebenen schwachen Leuchterscheinungen wurde mit einem nach Angaben von H. Müller in der Institutswerkstatt konstruierten einfachen Spektrographen von geringer Dispersion, aber besonders großer Lichtstärke photographiert. Während der Aufnahmen wurde die Leuchterscheinung mit einem auf der anderen Seite der Röhre aufgestellten, gewöhnlichen lichtstarken Prismenspektroskop visuell kontrolliert. Es wurden Hauffsche Ultrarapidplatten benutzt, von denen einige mit Pinachrom, Pinacyanol oder einem Gemisch von Pinachrom und Pinachromviolett sensibilisiert wurden. Die Belichtungszeit betrug je nach der Helligkeit des Spektrums 3 bis 6 Stunden.

Da im Wasserstoff glühende Wolframdrähte den letzteren verbrauchen (das von Langmuir sogenannte „cleaning up“), so ging der Druck des Wasserstoffs in der Apparatur mit der Zeit zurück. Während der Beobachtung machte sich dies durch Änderung des Ausschlages des Galvanometers, das die Stärke des vom Aufhänger zur Erde fließenden Stromes anzeigte, bemerkbar. Es mußte daher,

[1]) Cario, l. c.



damit der H_2-Druck nicht zu niedrig wurde, von Zeit zu Zeit frischer Wasserstoff durchs Palladiumrohr eingelassen werden, was so lange geschah, bis das Galvanometer wieder den ursprünglichen Ausschlag zeigte. Der niedrigste Druck, bei dem noch Aufnahmen gemacht werden konnten, betrug etwa 0,025 mm. Dagegen reichten bei Heliumzusatz viel geringere Mengen Wasserstoff aus.

Durch die erhaltenen Aufnahmen konnte festgestellt werden, daß bei reinem Wasserstoff bei allen Drucken, die benutzt werden konnten, von der Spannung an, bei der man überhaupt Lichtemission erhielt, bis zu einer angelegten Spannung von 16 bis 17 Volt das Molekülspektrum allein vorhanden war, während die Balmerlinien vollständig fehlten. Nach Überschreiten dieser Spannung traten die ersten drei Glieder der Balmerserie schwach auf, welche bis zu einer Spannung von etwa 18 Volt im Verhältnis zum Viellinienspektrum an Intensität zunahmen. Bei einer weiteren Steigerung der Spannung bis zu 24 Volt nahm nur die Helligkeit der beiden Spektren gleichmäßig zu; ihre relative Intensität blieb dieselbe.

Solange die angelegte Spannung unterhalb 16 bis 17 Volt lag, konnte bei sehr geringem Wasserstoffdruck (etwa 0,01 mm) durch Zusatz von Helium keine Änderung der relativen Intensitäten der beiden Spektren des Wasserstoffs hervorgerufen werden. Dagegen traten bei etwas höherer Spannung, die aber immer noch unterhalb der niedrigsten Anregungsspannung des Heliums lag (18 bis 19 Volt), die Balmerlinien im Verhältnis zum Viellinienspektrum viel intensiver auf, als bei reinem Wasserstoff. Das machte sich schon bei einem He-Druck von 0,8 mm bemerkbar. In Fig. 2 ist solch ein Wasserstoffspektrum, das bei einem He-Druck von 1,2 mm aufgenommen ist, einem Spektrum bei reinem Wasserstoff unter etwa 0,03 mm Druck und ungefähr derselben Spannung gegenübergestellt. Die Balmerserie tritt bei reinem Wasserstoff bis zum dritten Gliede, beim Wasserstoff-Heliumgemisch bis zum sechsten Gliede auf [1]). Zugleich findet im Linienspektrum eine Überführung der Intensität zu kürzeren Wellenlängen statt: Beim Spektrum mit Heliumzusatz übertrifft H_γ H_β an photographischer Intensität [2]), während im Spektrum ohne He-Zusatz umgekehrt H_β intensiver ist als H_γ. Über die Intensität von H_α kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden, da die Rotempfindlichkeit der sensibilisierten Platten nicht die gleiche zu sein schien.

---

[1]) Auf der Originalplatte sind H_ε und H_ζ deutlich sichtbar, in der Reproduktion aber kaum noch zu erkennen.

[2]) Das ist ebenfalls auf der Originalplatte leicht zu sehen, in der Reproduktion aber schwer erkennbar.



Diese Überführung der Intensität im Serienspektrum zu kürzeren Wellenlängen weist auf die schon durch die Versuchsanordnung bedingten, recht einheitlichen Elektronengeschwindigkeiten. Beim Versuch von Merton und Nicholson, wo alle möglichen Elektronengeschwindigkeiten vorkamen, wurde umgekehrt durch das Helium eine Überführung der Intensität zu längeren Wellenlängen bewirkt, wie übrigens der gegebenen Deutung nach auch nicht anders zu erwarten war.

Fig. 2.

Fig. 3.

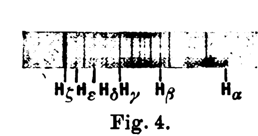


Fig. 4.

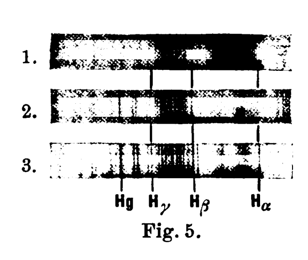


Fig. 5.

Bei Zusatz ganz geringer Wasserstoffmengen zum Helium wurden bei Heliumdrucken von etwa 1 mm an die Balmerlinien allein beobachtet; das Viellienienspektrum war vollständig verschwunden. — Um einen sehr tiefen, aber nahezu konstanten Partialdruck des Wasserstoffes zu erhalten, ließ man den Glühdraht zunächst in reinem Wasserstoff glühen. Darauf wurde der Wasserstoff weggepumpt und die Apparatur mit reinem Helium gefüllt. Der Glühdraht gab dann beim Glühen geringe Mengen Wasserstoff ab. Falls der Druck des Wasserstoffs zu hoch war, konnte er durch Hindurchschicken einer Entladung herabgesetzt und beinahe ganz zum Verschwinden gebracht werden. — Wegen der durch die Kleinheit der Wasserstoffmenge verursachten Lichtschwäche mußte zur Erzeugung photographisch aufnehmbarer Spektren eine so hohe beschleunigende Spannung benutzt werden, daß schwache Heliumlinien auftraten. Fig. 3 gibt ein solches Spektrum wieder, das bei einem He-Druck von 4 mm aufgenommen ist. Bei niedrigerem He-Druck trat das Viellinienspektrum des Heliums auf, durch das die Zwischenräume zwischen den Balmerlinien zum Teil überdeckt wurden. Die auf der Photographie sichtbaren Heliumlinien gehören sämtlich, bis auf die schwache Spur der Linie 5015 Å, dem Orthohelium an. H_ζ fällt mit der starken Linie 3889 Å der Hauptserie des Orthoheliums zusammen. Derartige Photographien sind wegen der geringen Lichtstärke und des schwer regulierbaren Wasserstoffdruckes äußerst schwer zu erhalten. Leider hat die beste von ihnen beim Sensibilisieren der Platte Flecken bekommen.

Daß das starke Auftreten der Balmerserie nicht mit dem relativ schwachen Erscheinen der Heliumlinien in Beziehung steht, etwa in der Weise, daß bei Zusammenstößen von angeregten He-Atomen mit normalen H_2-Molekülen die letzteren durch Stöße zweiter Art in je ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden, ist daraus ersichtlich, daß auf einer Photographie, welche unter dem gleichen Druck des Wasserstoffs und des Heliums, wie das Spektrum 2 in Fig. 2, jedoch bei einer etwas höheren Spannung aufgenommen ist, das Verhältnis der Intensitäten des Serien- und des Vielllinienspektrums trotz des wesentlich stärkeren Auftretens der Heliumlinien sich nicht verändert hat (Fig. 4).

Durch diese Resultate wird die eben gemachte Hypothese der Entstehung der angeregten Atome aus angeregten Molekülen sehr wahrscheinlich, denn das starke Auftreten der Balmerlinien bei Heliumzusatz ist noch viel ausgesprochener, als bei Merton und Nicholson, während die Wahrscheinlichkeit der Anregung freier Atome hier geringer ist, als bei den genannten Autoren. Zu behandeln bleibt die Frage, ob wir aus unseren Versuchen Schlüsse ziehen können über die oben getroffene Einteilung des Viellinienspektrums in ein minderwertiges und ein hochwertiges Viellinienspektrum und die damit verknüpfte Deutung des Bestehenbleibens eines Teiles des Viellinienspektrums bei den Mertonschen Versuchen. Das Viellinienspektrum verschwindet bei unseren Aufnahmen nur bei ganz geringen Wasserstoffmengen vollständig (siehe Fig. 3). Bei etwas mehr Wasserstoff (Spektrum 2 in Fig. 2) gab es offenbar infolge von Geschwindigkeitsverlusten vor dem Eintreten in den Stoßraum, wie das bereits oben ausgeführt worden ist, auch langsamere Elektronen, worauf das in diesem Falle bestehenbleibende Viellinienspektrum zurückzuführen ist. Nach dem oben gesagten sollte dieses Viellinienspektrum ein minderwertiges sein, da es durch langsame Elektronen angeregt ist. In der Tat sind hier auch Veränderungen in der Struktur dieses Spektrums gegenüber dem, das man bei Anregung durch schnellere Elektronen erhält, zu bemerken. Sie sind aus der zum Schluß angeführten Tabelle leicht zu entnehmen. Wenn die Änderung im Viellinienspektrum nur durch Änderungen der Elektronengeschwindigkeiten hervorgerufen ist, so müssen sich analoge Änderungen auch bei reinem Wasserstoff bei Variation der Elektronengeschwindigkeit zeigen.

Solche Veränderungen im Viellinienspektrum sind von Fulcher [1]) beim Vergleich des Spektrums des durch Kathodenstrahlen von 40

---

[1]) Phys. ZS. **13**, 1137, 1912.



bis 45 Volt angeregten Wasserstoffs mit dem Spektrum einer gewöhnlichen Geißlerröhre namentlich im roten und gelben Bereich des Spektrums bemerkt worden. Um sie hier zu finden, wurde mit Hilfe derselben Apparatur eine Reihe von Aufnahmen des Viellinienspektrums bei verschiedenen Spannungen und Drucken gemacht und die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien miteinander verglichen. Im roten und gelben Bereich konnten die Spektrallinien mit Hilfe des benutzten Spektrographen nicht genügend getrennt werden. Daher wurden nur die blauen und violetten Linien in Betracht gezogen. Drei der bei reinem Wasserstoff aufgenommenen Spektren sind in Fig. 5 wiedergegeben. 1 ist beim Druck von 0,03 mm und einer Spannung von 15,5 Volt aufgenommen, 2 bei demselben Druck und einer Spannung von 21 Volt, und 3 bei einem Druck von 1,2 mm und 20 Volt. Die Spektren 1 und 3 sind „minderwertig". Bei hohem Druck änderte sich das Viellinienspektrum nicht mehr mit der Spannung. Offenbar wurde es bei hohem Druck infolge der schon oft genannten Geschwindigkeitsverluste der Elektronen auch bei höherer Spannung zum großen Teil durch sehr langsame Elektronen angeregt, was auch aus dem relativ zu H_β schwachen Auftreten von H_γ zu erkennen ist. Der Unterschied zwischen dem Spektrum 3 einerseits und den Spektren 1 und 2 andererseits ist viel größer, als der Unterschied zwischen den Spektren 1 und 2. Vielleicht ist er außer dem hohen Grad der „Minderwertigkeit" dieses Spektrums auch durch Änderung der Konfiguration der angeregten Moleküle bei Zusammenstößen hervorgerufen. Etwa im selben Sinne ändert sich das Viellinienspektrum bei Heliumzusatz (siehe Spektrum 2 in Fig. 2).

Um einen bequemen Überblick über die Intensitätsverteilung bei den verschiedenen Typen des Viellinienspektrums zu verschaffen, wurden die Wellenlängen der einzelnen Linien in $\mu\mu$ gemessen und jeder von ihnen je nach ihrer Intensität ein Index zugeordnet, wobei die stärksten Linien den Index 5, die kaum sichtbaren den Index 0 bekamen. Die so erhaltenen Indizes der verschiedenen Linien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Es ist also deutlich zu sehen, daß die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Linien des Viellinienspektrums in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen, durch die die Moleküle angeregt werden, eine verschiedene ist. Wieweit aber das bei Merton im Wasserstoffheliumgemisch auftretende sich mit dem mit Hilfe unserer Anordnung in reinem Wasserstoff bei niedriger Spannung gewonnenen identifizieren läßt, kann wegen der geringen Dispersion des benutzten Spektrographen nicht festgestellt werden.

λ $\mu\mu$	Platte Nr. 51 Reiner Wasserstoff p = 0,03 mm V = 15,5 Volt	Platte Nr. 36 Reiner Wasserstoff p = 0,03 mm V = 21 Volt	Platte Nr. 42 Reiner Wasserstoff p = 1,2 mm V = 20 Volt	Platte Nr. 11 He-Zusatz
493	2	2	3	1
478	0	1	2	0
474	1	1	1	0
471	1	2	3	1
468	3	4	3	0
463	4	5	5	4
458	2	4	4	3
454	4	4	2	0
453	2	2	2	2
449	3	3	3	2
445	2	2	3	1
440	2	1	3	4
436	0	0	1	0
429	2	2	2	0
421	1	2	2	0
419	2	4	4	8
417	2	4	4	8
415	1	2	2	1
412	0	1	1	0

Zusammenfassung.

1. Es wird durch Diskussion der in der Literatur beschriebenen Versuche über die Anregung der Spektren des Wasserstoffs sowie durch ergänzende eigene Versuche gezeigt, daß die Dissoziation des Wasserstoffs durch Elektronenstoß in zwei Stufen vor sich geht: die erste ist die Anregung eines Moleküls, die zweite erfolgt nur, wenn das angeregte Molekül vor der Ausstrahlung der Energie Störungen erfährt. Der Zerfall kann in ein normales und ein angeregtes Atom erfolgen, wenn die Energie, die ein Molekül vor seiner Anregung erhalten hat, groß genug ist. Letzteres spricht für die Berechtigung der Annahme, daß bei der kleinsten Ionisierungsstufe des Wasserstoffs ein Zerfall des H_2-Moleküls in ein normales Atom, ein H^+-Ion und ein Elektron stattfindet.

2. Es konnte gezeigt werden, daß die Verteilung der Intensität auf die einzelnen Linien des Vielliniespektrums des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Elektronen, durch die es angeregt wird, eine verschiedene ist.

Vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeführt. Ich möchte Herrn Prof. Dr. J. Franck für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine Unterstützung bei ihrer Ausführung und bei der Deutung der Resultate auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Über Kathoden- und Anodenfall im Hg-, Zn-, Cd- und Mg-Vakuumlichtbogen.

Von **H. Schüler** in Tübingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1923.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Potentialmessungen an Hg-, Zn-, Cd- und Mg-Vakuumlichtbogen, und zwar sind die Versuche so angelegt, den Bogen unter möglichst einwandfreien und einfachen Bedingungen zu beobachten.

Fig. 1 zeigt die Anordnung für den Hg-Bogen.

Die Anode bestand aus einem auf Hochglanz polierten Fe- oder Ni-Blech von 10 mm Dicke und 25 mm Durchmesser. Bei Versuchen mit Pt war die Fe-Anode mit Pt-Blech von 0,1 mm Dicke überspannt. Der Abstand Anode—Kathode konnte von 0—12 mm variiert werden. Es war aber nicht nötig, den Abstand bei den Potentialmessungen zu berücksichtigen, weil diese in gewissen Grenzen unabhängig vom Abstand sind. Das geht bereits aus den Sondenmessungen von Stark, Retschinsky und Schaposchnikoff[1]), Fig. 7 und 8, S. 239 und S. 240 hervor. Im vorliegenden Falle waren keine Sonden in die Bogenbahn eingeführt. Der Bogen brannte also in einem durch die Anoden- und Kathodenoberfläche begrenzten, verhältnismäßig homogenen Felde. Irgendwelche störenden Einflüsse durch Glaswände waren vermieden. Die Hg-Oberfläche der Kathode konnte durch Heben von *C* erneuert werden, so daß die allmählich immer auftretenden Verunreinigungen jederzeit weggebracht werden konnten.

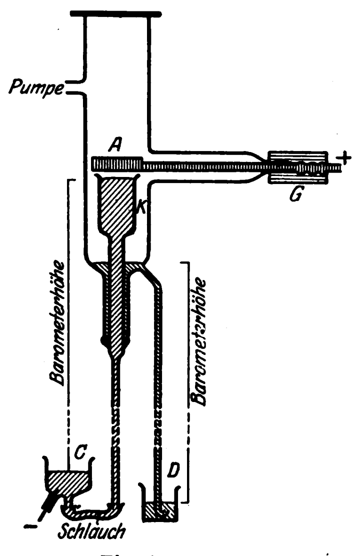


Fig. 1.

Die Potentiale zwischen Anoden- und Kathodenoberfläche wurden zum Teil mit einem Siemens u. Halske-Präzisionsvoltmeter und zum

---

[1]) Stark, Retschinsky, Schaposchnikoff. Ann. d. Phys. **18**, 213. 1905

Teil mit einem Paschenschen Galvanometer gemessen. Dieses Instrument ist infolge der großen Dämpfung des schwingenden Systems für solche Versuche sehr geeignet. Während der Messungen wurde das Entladungsrohr immer von einer rotierenden Hg-Pumpe nach Gaede ausgepumpt. Das Vakuum war vor Beginn des Brennens so gut, daß mit einem kleineren Induktorium keine Entladungen mehr durch die Röhre gingen. Der Bogen, der nun beobachtet wurde bestand aus dem über der Kathodenoberfläche schnell umherwandernden, sehr hellen kathodischen Lichtfleck, der nach der Anode zu in ein diffuses Leuchten von der Form F (s. Fig. 2) überging. Jegliches anodische Licht fehlte. Es wurde also das Potentialgefälle des Hg-Bogens gemessen, wenn die Anode im kathodischen Licht lag und zwar wurde an kalter Anode gemessen, weil bei glühender Anode infolge der auch von der Anode ausgesandten Elektronen die Verhältnisse im Lichtbogen komplizierter werden, was aus dem Befund von Stark (l. c.), Tabelle X und XI, S. 247, hervorgeht.

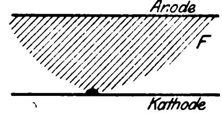


Fig. 2.

Aus derselben Arbeit von Stark läßt sich aus Fig. 9, S. 240, weiter zeigen, daß das Gefälle S_k (Kathode — Sonde im kathodischen Licht) unmittelbar nach dem Zünden für 3 und 5 Ampere das gleiche war, während das Verhalten einige Minuten darnach nicht mehr das gleiche blieb. Es wurde also die Spannung des Bogens unmittelbar nach dem Zünden gemessen — die Zündung geschah durch Kontaktmachen mit der Anode A, die durch den Druckschlauch G (Fig. 1) beweglich gemacht war. Unter diesen Verhältnissen ist die Anode auch bei Strömen bis 20 Ampere immer kalt.

Das Resultat von Messungen unter den angegebenen Bedingungen war ein Potentialgefälle Kathode — Anode von

$$9{,}20 \pm 0{,}15 \text{ Volt bei Strömen von } 5\text{—}20 \text{ Ampere;}$$

d. h. das Potentialgefälle ist innerhalb dieses Bereiches unabhängig vom Strom. Weiter stellte sich heraus, daß das Potentialgefälle des Bogens sich innerhalb der Fehlergrenze gleich blieb, wenn man eine Anode statt aus Fe aus Ni oder Pt gebrauchte. An einer Al-Anode wurde sofort Amalgamwirkung beobachtet und an der Anode zeigte sich anodisches Leuchten. Eine dem Fe analoge Messung mit Al war nicht möglich. Solange also das Anodenmaterial keine besondere Neigung zum Amalgamieren und damit zum Verunreinigen des Hg-Bogens besitzt, beeinflußt es das Kathodengefälle nicht. 9,20 ± 0,15 Volt stellen deshalb eine dem Hg-Bogen charakteristische Größe dar. Aus

ihr läßt sich schließen, daß auch der Anodenfall im Bogen unter den vorliegenden Bedingungen eine Konstante ist; denn nach Stark (l. c.) ist ja der Kathodenfall im Bereich von 2 — 50 Ampere von der Stromstärke unabhängig. Bei den hier in Frage kommenden Versuchen ließ sich die Stromstärke nicht so weit steigern, weil die Anode sich zu schnell erhitzte und eine besondere Anodenkühlung wegen der Beweglichkeit der Anode sich nicht ohne weiteres durchführen ließ. Auf jeden Fall ließen einige Versuche mit 30 Amp. noch keine Änderung des Potentiales innerhalb der Fehlergrenzen erkennen.

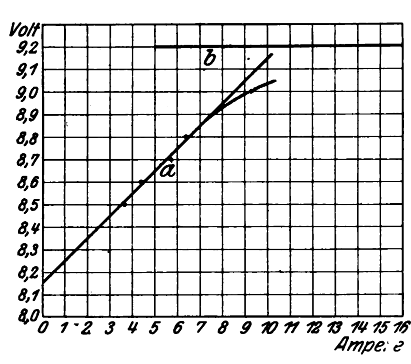


Fig. 3.

Der Befund am Hg-Bogen steht mit den Resultaten von Stark (l. c.) und Matthies[1]), die auch untereinander nicht übereinstimmen, im Widerspruch. Es wird aber weiter unten gezeigt werden, daß alle die Ergebnisse sich ganz plausibel miteinander in Einklang bringen lassen.

Die nach den gleichen Gesichtspunkten von Stark (l. c.), S. 249, Tabelle XII, gefundenen Elektrodenspannungen Kathode—Anode sind in Fig. 3 in Kurve *a* aufgezeichnet (*b* stellt den Befund der vorliegenden Arbeit dar). Zwischen 3,6 und 6,4 Ampere steigt das Potential linear an. Diese Erscheinung läßt sich auch am Zn-Bogen nachweisen (siehe weiter unten). Der Wert von 9,3 Ampere weicht von dieser Linearität sehr deutlich ab. Er läßt die Vermutung zu, daß die Kurve *a* bei noch höheren Stromstärken in die Kurve *b* übergeht. Während andererseits die Kurve *b* bei Stromstärken zwischen 5 und 0 Ampere sich kleineren Werten nähern wird. Leider ließ sich der Abfall bei diesen Versuchen mit dem Hg-Bogen nicht feststellen, weil bei den kleinen Stromstärken der Bogen immer wieder erlosch. Dagegen ließ sich beim Zn dieser Abfall bei kleinen Stromstärken einwandfrei nachweisen (siehe weiter unten). Kurve *b* stellt die Potentialdifferenzen des Hg-Bogens unmittelbar nach der Zündung dar, während die Werte *a* nach Stark am dauernd brennenden Bogen ohne Kondensationsgefäß erhalten sind. Nach der Starkschen Methode stellt sich also der Endwert erst bei höheren Stromstärken ein; und

[1]) W. Matthies, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 552, 1911.

man erhält so die Möglichkeit, die Bogenspannung auf sehr kleine Stromstärken zu erxtrapolieren. Es ergibt sich ein Wert von etwa 8,16 Volt. Das würde also heißen: Der Hg-Bogen im Vakuum mit kalter Anode ohne anodisches Licht strebt bei geringen Stromstärken dem konstanten Wert 8,16 Volt zu und erreicht bei höheren Stromstärken den konstanten Wert 9,20 Volt.

Nach unseren heutigen Vorstellungen über die Vorgänge im Bogen müssen beide Potentiale sich aus je zwei Werten zusammensetzen, dem Kathodenfall und dem Anodenfall. Da der Kathodenfall für beide Werte der gleiche sein muß, so erhält man zwei Werte für den Anodenfall. Das Kathodengefälle beträgt nach Stark 5,27 $\pm$ 0,09 Volt und ist mit Sonde gemessen, nach Arons[1]) ist der Wert 5,4 Volt. Nach K. T. Compton[2]) beträgt das Zündpotential des low voltage arc 5,6 Volt, oder wenn man entsprechend den Überlegungen Comptons den aus den spektroskopischen Termen berechneten Wert einsetzt, 5,52 Volt. Nach van der Bijl, Franck und Hertz[3]) und Compton (l. c.) wird die im Bogen notwendige Ionisierung der Kathode durch zweimaligen Stoß erreicht. In den Arbeiten von Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 74 und 260, 1922, über Untersuchungen am Hg-Vakuumlichtbogen diskutiert der Verfasser seine experimentellen Befunde dahin: es werden nur wenige Elektronen von der Kathode ausgesandt, der größte Teil des Stromes wird durch die positiven Ionen transportiert. Die Hg-Atome verlassen die Kathode mit einer Energie, die der Temperatur von 100° entspricht (l. c., S. 81). Der Hg-Dampf befindet sich also in einem nicht angeregten Zustand, und jedes aus solchen Atomen geschaffene positive Ion gebraucht die Energie 10,39 Volt . $1,56 \cdot 10^{-20}$ Coul., wo $1,56 \cdot 10^{-20}$ die Ladung des Ions ist. Auf welchem Wege auch die Ionisierung im kathodischen Licht vor sich gehen mag, immer haben a positive Ionen die Energie $a \cdot 10,39$ Volt . $1,56 \cdot 10^{-20}$ Coulomb im kathodischen Licht erhalten. In der gleichen Zeit, wo a positive Ionen die Kathode erreichen, verlassen b-Elektronen die Kathode, und zwar ist $b < a$. Das kathodische Licht erhält also in dieser Zeit den Energiezuwachs $b \cdot 5,27$ Volt . $1,56 \cdot 10^{-20}$ Coul. (hier ist der Wert von Stark, 5,27 Volt, für den Kathodenfall zugrunde gelegt). Da nun die dem kathodischen Licht in irgend einer Zeit t entnommene Energie $a \cdot 10,39 \cdot 1,56 \cdot 10^{-20}$ und die in der gleichen Zeit zugeführte Energie $b \cdot 5,27 \cdot 1,56 \cdot 10^{-20}$, wo $b < a$ ist, beträgt, so wird das kathodische Licht beständig energie-

[1]) Arons, Ann. d. Phys. **58**, 77, 1896.
[2]) K. T. Compton, Phys. Rev. (2) **15**, 476, 1920; Phys. Rev. (2) **20**, 283, 1922.
[3]) Franck, Phys. ZS. **22**, 443, Anm. 1, 1921.

ärmer und der Bogen kann unter diesen Verhältnissen keine Stabilität besitzen, er muß bald nach dem Zünden wieder erlöschen. Nach solchen Betrachtungen müßte jedes positive Ion bei Ionisation in zwei Stufen von zwei beschleunigten Elektronen erzeugt werden, wenn nicht der aus dem Kathodenfleck herausgeschleuderte Dampfstrahl bereits aus Atomen im angeregten Zustand besteht.

Für diese Art von Ionisierung ist notwendig, daß es außer der Grundbahn $1\,S$ noch Bahnen im Hg-Atom gibt, die eine gewisse Stabilität besitzen; d. h. das kreisende Elektron muß sich mindestens für die Zeitdauer zweier Zusammenstöße des Atoms mit beschleunigten Elektronen auf solchen Bahnen bewegen. Beim Hg sind $2\,p_3$- und $2\,p_1$-Bahnen mit den Ionisierungsenergien 5,74 und 4,95 Volt (siehe Tabelle 1) ausgezeichnet. Von dort fällt unter den bis jetzt bekannten Anregungsbedingungen kein Elektron auf die $1\,S$-Bahn. Nach Franck verläßt das Elektron diese Bahnen nur, wenn es durch Stoß auf höherquantige Bahnen gehoben oder ionisiert wird. Außerdem sind aber noch die $2\,p_2$- und $2\,P$-Bahnen (5,52 und 3,72 Volt Ionisierungsenergie) ausgezeichnet. $1\,S - 2\,p_2$ und $1\,S - 2\,P$ sind die Resonanzlinien des Hg. Befinden sich im kathodischen Licht eine Anzahl Atome in dem angeregten Zustand $2\,p_2$ und $2\,P$, so werden wohl die kreisenden Elektronen unter Strahlung auf $1\,S$ fallen, aber diese Energie kann von benachbarten, unangeregten Atomen absorbiert werden, so daß immer eine gewisse Anzahl angeregter Atome im Zustande $2\,p_2$ und $2\,P$ im kathodischen Licht vorhanden sind.

Tabelle 1.

$1\,S$	=	10,39 Volt	0	Volt	=	$1\,S - 1\,S$
$2\,p_3$	=	5,74 „	4,64	„	=	$1\,S - 2\,p_3$
$2\,p_2$	=	**5,52** „	**4,86**	„	=	$1\,S - 2\,p_2$
$2\,p_1$	=	*4,95* „	*5,43*	„	=	$1\,S - 2\,p_1$
$2\,P$	=	3,72 „	6,66	„	=	$1\,S - 2\,P$
$1\,s$	=	2,69 „	7,69	„	=	$1\,S - 1\,s$
$2\,S$	=	2,49 „	7,89	„	=	$1\,S - 2\,S$

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, kommen für den Hg-Bogen außer der Ionisierungsspannung $1\,S = 10{,}39$ Volt noch die Ionisierungsspannungen $2p_3 = 5{,}74$ Volt, $2p_2 = 5{,}52$ Volt, $2\,p_1 = 4{,}95$ Volt, $2\,P = 3{,}72$ Volt in Betracht. Ja, vielleicht sogar $1\,s = 2{,}69$ Volt, weil ja, wenn viele Atome im Zustand $2p_i$ sich befinden, $2p_i - 1\,s$ den Charakter von Resonanzlinien [siehe Füchtbauer[1])] annehmen und damit der Zustand $1\,s$ aus dem gleichen Grunde wie $2p_2$ und $2\,P$ ausgezeichnet ist. In Tabelle 1 sind die sieben größten Ionisierungsspannungen des Hg zusammengestellt. Es sollte sich nun

[1]) Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 635, 1920.

von allen diesen Ionisierungsspannungen vor der Kathode diejenige mit der kleinsten Voltzahl einstellen, die eine Ionisation in zwei Stufen erlaubt. $2P = 3{,}72$ wäre zu klein, weil 6,66 Volt nötig sind, um das Atom in den $2P$-Zustand zu bringen. $2p_1$ ist ebenfalls noch nicht möglich, weil $4{,}95 < 5{,}43$; dagegen erfüllt $2p_2 = 5{,}52$ die Bedingung, denn ein Elektron, welches das Kathodengefälle von 5,52 Volt durchlaufen hat, kann durch Zusammenstoß mit einem unangeregten Atom einen $2p_2$-Zustand schaffen; dazu sind nur 4,86 Volt erforderlich. Legt man nun den Wert 5,52 Volt für den Kathodenfall zugrunde, so ergeben sich aus den Werten 8,16 und 9,20 Volt für die gesamte Bogenspannung 2,64 und 3,68 Volt als Anodenfall. Diese Werte stimmen aber innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ionisierungsspannungen $1s = 2{,}69$ und $2P = 3{,}72$ Volt überein, so daß das Gesamtpotential am Hg-Bogen für sehr kleine Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) $2p_2 + 1s$ und für größere Stromstärken (unabhängig von der Stromstärke) $2p_2 + 2P$ ist, d. h. die beiden für den Hg-Bogen charakteristischen Anodengefälle stellen die Ionisierungen des Hg-Atoms im $1s$- und $2P$-Zustand dar; beide Zustände sind nach den oben angestellten Betrachtungen durch eine gewisse Stabilität ausgezeichnet oder mit anderen Worten, die Elektronen, die den Anodenfall durchlaufen haben, ionisieren unmittelbar an der Anode die Atome, deren äußerste Elektronen sich auf den $1s$- oder $2P$-Bahnen bewegen.

Die inneren Gründe für diese Tatsachen lassen sich nach unseren heutigen Kentnissen über den Lichtbogen noch nicht angeben.

Vergleicht man nun die erhaltenen Anodengefälle mit den Befunden anderer Arbeiten, so zeigt sich, daß die Starkschen Anodengefälle (l. c., S. 249) sich mit wachsender Stromstärke dem Werte 3,72 Volt von kleineren Zahlen her nähern, während der mit der Ringmethode von Matthies (l. c.) gefundene Anodenfall sich von größeren Zahlen her diesem Werte nähert; er findet nämlich

Stromstärke	Anodenfall
3,0 Ampere	4,07 Volt
3,5 "	4,06 "
4,0 "	4,04 "
4,5 "	3,94 "

Aus der Annahme eines Kathodengefälles von $2p_2 = 5{,}52$ Volt für Ionisierung durch zweifachen Stoß folgt, daß das erste stoßende, das hebende Elektron nach dem Stoß noch die Energie $5{,}52 - 4{,}86 = 0{,}66$ Volt besitzt, während das zweite stoßende, das ionisierende Elektron seine gesamte Energie einbüßt ($5{,}52 - 5{,}52 = 0$). Denkt man auch an die



Möglichkeit, die ebenfalls Berechtigung hat, daß das hebende Elektron seine ganze Energie abgibt und das ionisierende Elektron nach dem Stoß einen Energieüberschuß besitzt, so muß ein Kathodenfall von bereits $1S-2p_1 = 5{,}43$ Volt möglich sein. Da $2p_1 = 4{,}95 < 5{,}43$ Volt, so ist eine Ionisierung durch zweifachen Stoß nach solchen Gesichtspunkten wohl denkbar, während $1S-2p_2 = 4{,}86$ Volt als Kathodenfall unmöglich ist, denn $2p_2 = 5{,}52 > 1S-2p_2 = 4{,}86$ Volt. Der Wert $1S-2p_1 = 5{,}43$ nähert sich dem Starkschen von $5{,}27 \pm 0{,}09$ noch mehr, während die diskutierten Anodenfälle innerhalb der Fehlergrenzen immer noch ihre Bedeutung haben.

Weitere Metalldampfbogen. Um nun die Erscheinungen eines Vakuumbogens, der nur aus kathodischem Licht besteht, dessen Anode kalt ist und bis in das kathodische Licht hineinreicht, auch an anderen Metalldämpfen zu beobachten, wurde eine neue Röhre konstruiert, s. Fig. 4.

Die feste Anode A aus Messing ist mit H_2O gekühlt, ihr Boden D ist aus Cu, das sich schnell mit einer dicken Schicht des zerstäubenden

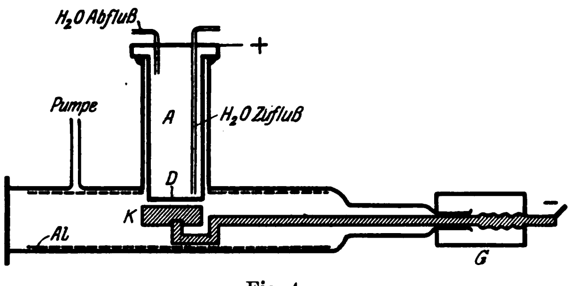


Fig. 4.

Kathodenmaterials belegt, so daß die Anode aus dem gleichen Material besteht, wie die Kathode. Die Kathode ist durch den Gummi G beweglich, sie endet in einem kleinen Fe-Gewinde, auf dem das zu untersuchende Metall in Form eines Zylinders von 9 mm Höhe und 25 mm Durchmesser befestigt ist. Damit die Glasröhre durch zerspritzende glühende Metallteilchen nicht zersprengt werden konnte, waren die Glaswände mit dünnem Al-Blech ausgelegt. Auf seiner Oberfläche schlägt sich das Kathodenmaterial in dicken Schichten nieder. In einer solchen Röhre brennt der Bogen ebenfalls wie beim Hg in einem einigermaßen homogenen Felde. Die Leuchterscheinung ist auch eine ähnliche wie beim Hg: das leuchtende schnell umherwandernde Kathodenlicht, das in ein diffuses Leuchten nach der Anode zu übergeht, kein Anodenlicht. Bei stärkeren Strömen, be-

sonders wenn die Kathodenoberfläche anfing flüssig zu werden, nahm das Kathodenlicht an Umfang bedeutend zu, die anfangs sehr bedeutenden Intensitätsunterschiede zwischen dem eigentlichen Kathodenlicht und dem diffusen Leuchten schwanden und die schnelle Bewegung des Kathodenlichtes hörte auf; der Bogen brannte sich an solch hoch erhitzten Stellen gewissermaßen fest. Der Mg-Bogen neigte zur Bildung von anodischem Licht. Bevor mit der Beobachtung an einem solchen Bogen begonnen werden konnte, mußte er unter beständigem Pumpen eingebrannt werden, denn es wurden zuerst große Mengen von Gas abgegeben.

Zn, das in der gleichen Reihe des periodischen Systems wie Hg steht, war für die weiteren Versuche besonders geeignet; es hat einen verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, so daß man in Analogie zu den Hg-Versuchen die Kathodenoberfläche bald flüssig machen konnte. Es zeigte sich, daß die Bogenspannung mit einer festen Zn-Kathode höher ist, als wenn das Zn sich in flüssigem Zustande befindet. Wenn nach Zündung des Bogens in Abständen von einer oder einer halben Minute das Potential gemessen wurde, so ergaben sich bei 20 Ampere Stromstärke z. B. folgende Werte:

10,9 10,7 10,58 10,50 10,50 Volt,

d. h. die Werte werden also bei genügender Erwärmung der Kathode konstant. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert ist beim Zn im Mittel 0,37 Volt, beim Mg etwa 0,5 Volt und beim Ca noch höher; sie scheint um so größer zu werden, je höher der Schmelzpunkt des betreffenden Metalles ist. Das beim Zn gemessene, den Hg-Bedingungen analoge Potential ist in dem untersuchten Strombereich von 10 bis 30 Ampere konstant und beträgt im Mittel 10,53 Volt $\pm$ 0,15.

Um das Zn-Potential für sehr geringe Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) zu erhalten, wurde die Spannung in Abhängigkeit von der Stromstärke im Bereich von 1 bis 3 Ampere aufgenommen. Unterhalb von 1 Ampere blieb der Bogen nicht mehr brennen und auch in dem genannten Bereich erforderte die Aufnahme einer Kurve einige Geduld, weil der Bogen nicht leicht so lange brannte, daß eine einwandfreie Potentialmessung möglich war. 13 Kurven sind aufgenommen worden. In Fig. 5 ist eine solche Kurve *a* wiedergegeben, *b* ist der gemessene konstante Wert. *a* zeigt analog der Kurve *a* in Fig. 3 einen linearen Verlauf. Der extrapolierte Wert ist im Mittel 8,98 Volt. Dieser Wert muß noch korrigiert werden, weil die Kathode bei diesen schwachen Strömen wohl heiß, aber noch nicht in dem Zustand ist, der für starke Ströme den Wert 10,53 Volt

lieferte. Bei kalter Kathode wurde das Potential zu 10,90 Volt, bei flüssiger zu 10,53 gemessen. Angenommen, daß die Kathode bei Aufnahme der Kurve ein mittleres *b* von 10,71 Volt ergeben hätte — diese Annahme kann sich von den tatsächlichen Verhältnissen nicht weit entfernen —, so muß der Wert noch um 10,71 — 10,53 = 0,18 Volt erniedrigt werden; und man erhält 8,98 — 0,18 = 8,80 Volt. Die Potentiale am Zn-Bogen betragen also: 8,80 ± 0,15 Volt für sehr kleine Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) und 10,53 ± 0,15 Volt unabhängig von der Stromstärke für Ströme zwischen 10 und 30 Ampere.

Entsprechend den Werten für Hg in Tabelle 1 sind in Tabelle 2 die Werte für Zn zusammengestellt. Diskutiert man diese Zahlen nach den gleichen Gesichtspunkten, wie sie oben beim Hg gegeben sind, so sollte bei Ionisierung durch zweifachen Stoß das kleinste mögliche Kathodengefälle $2p_1 = 5{,}29$ Volt betragen, vorausgesetzt,

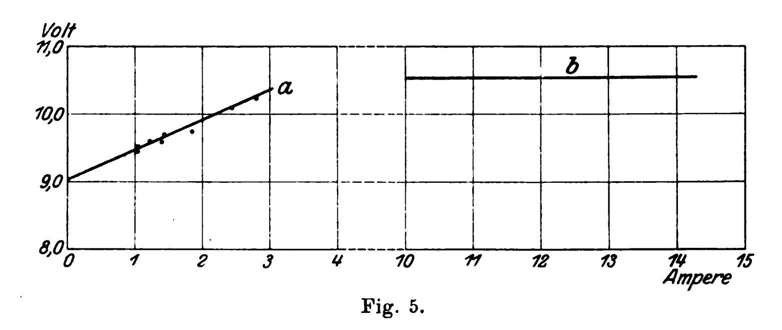


Fig. 5.

daß $2p_3$ und $2p_1$ in bezug auf die Ionisierung durch zweifachen Stoß die gleiche Stabilität wie $2p_2$ und $2P$ besitzen. $2P = 3{,}59$ ist zu klein für das Kathodengefälle, denn um das kreisende Elektron auf die $2P$-Bahn zu heben, sind $1S - 2P = 5{,}77$ Volt notwendig, dagegen ist $2p_1 = 5{,}29$ Volt $> 1S - 2p_1 = 4{,}07$. Bei der Annahme eines Kathodengefälles von $2p_1 = 5{,}29$ Volt ergaben sich für den Anodenfall die Werte 3,51 Volt und 5,24 Volt. Innerhalb der Fehlergrenzen sind diese identisch mit den Ionisierungsspannungen $2P = 3{,}59$ Volt und $2p_1 = 5{,}29$ Volt.

Tabelle 2.

$1S = 9{,}36$	$0 = 1S - 1S$
$2p_3 = 5{,}36$	$4{,}00 = 1S - 2p_3$
$2p_2 = 5{,}34$	$4{,}02 = 1S - 2p_2$
$2p_1 = 5{,}29$	$4{,}07 = 1S - 2p_1$
$2P = 3{,}59$	$5{,}77 = 1S - 2P$
$1s = 2{,}72$	$6{,}64 = 1S - 1s$

Darnach lassen sich also die Bogenspannungen für Zn unter den vorliegenden Bedingungen deuten als $2p_1 + 2P$ für sehr kleine Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) und $2p_1 + 2p_1$ für starke Ströme (10 bis 30 Ampere) unabhängig von der Stromstärke.

Die Frage, ob $2p_3$ und $2p_1$ in bezug auf die Ionisierung durch zweifachen Stoß die gleiche Stabilität wie $2p_2$ und $2P$ besitzen, läßt sich in diesem Falle noch nicht entscheiden, weil die Differenz zwischen $2p_2$ und $2p_1$ nur 0,05 Volt beträgt. Dagegen läßt der beim Cd gefundene Wert 9,90 $\pm$ 0,15 Volt (gemessen bei 10 und 20 Ampere Stromstärke), s. Tabelle 3 für Cd, den Schluß auf $2p_1 + 2p_1$; 5,02 + 5,02 = 10,04 Volt zu.

Tabelle 3.

$1S$	8,96	Volt	0	$1S - 1S$
$2p_3$	5,23	„	3,73	$1S - 2p_3$
$2p_2$	5,17	„	3.79	$1S - 2p_2$
$2p_1$	5,02	„	3,94	$1S - 2p_1$
$2P$	3,57	„	5,39	$1S - 2P$
$1s$	2,60	„	6,36	$1S - 1s$

Leider liegt dem Wert 9,9 Volt nur eine Versuchsreihe zugrunde, weil genügend reines Cd nur in geringer Menge zur Verfügung stand. Mit Tl verunreinigtes Cd ergab statt 9,9 9,5 Volt Potentialdifferenz. Das ist ein Beweis, daß man auf die schädigenden Einflüsse von Verunreinigungen sehr bedacht sein muß.

Versuche am Mg-Bogen ergaben für 10 Ampere 12,30 Volt, für 30 Ampere 12,45 Volt Potentialdifferenz; das bedeutet eine Zunahme von 0,15 Volt. Ob diese Zunahme reell ist oder ob sie auf Fehler in den Versuchsbedingungen zurückzuführen ist, das läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, denn beim Mg liegen Schmelz- und Siedepunkt höher als bei den oben erwähnten Metallen, und es ist nicht leicht, den Bogen unter den gleichen Verhältnissen zu brennen, wie den Hg-Bogen. Die Anodenoberfläche ist trotz der H_2O-Kühlung nicht mehr als kalt zu bezeichnen. Der Cu-Deckel der Anode ist mit einer Mg-Schicht bedeckt, die am Ende einer Versuchsreihe bis zu 7 mm Dicke angewachsen sein kann. Durch eine solche Schicht, die ganz porös aussieht, findet kaum eine genügend schnelle Wärmeableitung von der Anodenoberfläche zum H_2O statt. In Analogie zu

Tabelle 4.

$1S$	7,61	Volt	0	Volt	$1S - 1S$
$2p_3$	4,91	„	2,70	„	$1S - 2p_3$
$2p_2$	4,91	„	2,70	„	$1S - 2p_2$
$2p_1$	4,90	„	2,71	„	$1S - 2p_1$
$2P$	3,28	„	4,33	„	$1S - 2P$
$1s$	2,52	„	5,09	„	$1S - 1s$

den oben angestellten Betrachtungen deuten die gefundenen Werte auf eine Konfiguration, s. Tabelle 4, $2p_1 + 1S$, $4,90 + 7,61 = 12,51$ Volt hin.

In bezug auf die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen läßt sich nach den vorliegenden Versuchen und ihren gegebenen Deutungen sagen, daß in Hinsicht auf die Fehlergrenzen die Geschwindigkeiten zwischen 0 und 0,2 Volt liegen können. Diese geringen Werte lassen nicht auf glühelektrisch ausgelöste Elektronen schließen, weil dort wohl größere Anfangsgeschwindigkeiten zu erwarten wären. Dieser Befund steht mit den Ergebnissen von Bräuer[1]) im Einklang, der nachweist, daß der Glühelektronenstrom in einer Quarzquecksilberlampe bei 5 und 6 Ampere Stromstärke etwa 1,5 bis 1,8 Proz. des gesamten Stromes beträgt.

Zusammenstellung. Es sind Untersuchungen an Vakuumlichtbogen gemacht, deren kalte Anode sich im kathodischen Licht befindet, die also kein anodisches Leuchten aufweisen.

Am Hg-Lichtbogen wurde gefunden: Die Potentialdifferenz beträgt zwischen 5 und 20 Ampere unabhängig von der Stromstärke 9,20 ± 0,15 Volt. Fe-, Ni- und Pt-Anode lieferten innerhalb der Fehlergrenze den gleichen Wert. Die Starksche Messung (l. c.) ergab für sehr kleine Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) den Wert 8,16 Volt. Da das Kathodengefälle nach Stark im Bereich von 2 bis 50 Ampere unabhängig vom Strom ist, so ergeben sich zwei besonders ausgezeichnete Werte für den Anodenfall.

Am Zn-Bogen wurde bei stark erhitzter Kathode, Kathode mit flüssiger Oberfläche in Analogie zum Hg, für kleine Stromstärken (extrapoliert auf 0 Ampere) 8,80 ± 0,15 Volt und für große Stromstärken 10,53 ± 0,15 Volt im Bereich 10 bis 30 Ampere unabhängig von der Stromstärke gemessen.

Bei kleinen Strömen (1 bis 3 Ampere) fand man ebenso wie bei Starkschen Befunden an Hg einen linearen Anstieg der Bogencharakteristik, während bei stärkeren Strömen sich die Voltwerte einem konstanten Wert nähern.

Die Potentialdifferenz an einem Cd-Bogen unter den gleichen Bedingungen wie Zn beträgt 9,9 ± 0,15 Volt konstant (gemessen zwischen 10 und 20 Ampere).

Der Mg-Bogen, ebenfalls mit hoch erhitzter Kathode, lieferte die Werte: für 10 Ampere 12,30 Volt, für 30 Ampere 12,45 Volt.

1) E. Bräuer, Ann. d. Phys. **60**, 98, 1919.

Es wurde nun weiter versucht, diese experimentell gefundenen Potentialmessungen zu deuten unter der Annahme einer Ionisierung durch zweifachen Stoß und mit Hilfe von Anschauungen, wie sie von Franck in seinem Referat in der Phys. ZS. (l. c.) geäußert sind.

Darnach läßt sich identifizieren:

Element	Gesamtpotential	Für Stromstärken in Ampere	Kathodenfall	Anodenfall
Hg	8,16 ± ?	0	$2p_2$ (5,52) oder $1S - 2p_1$ (5,43)	$1s$ (2,69)
	9,20 ± 0,15	5—20	$2p_2$ (5,52) oder $1S - 2p_1$ (5,43)	$2P$ (3,72)
Zn	8,80 ± 0,15	0	$2p_1$ (5,29)	$2P$ 3,59
	10,53 ± 0,15	10—30	$2p_1$ (5,29)	$2p_1$ 5,29
Cd	9,90 ± 0,15	10—20	$2p_1$ (5,02)	$2p_1$ (5,02)
[Mg	12,30 bis 12,45	10—30	$2p_1$ (4,90)	$1S$ (7,61)]

Zum Schlusse sei Herrn Professor Paschen auch hier gedankt für sein Entgegenkommen und für die Bereitstellung von Institutsmitteln für diese Untersuchung.

Tübingen, Mitte Januar 1923.

Über Phasenbeziehungen bei den Bohrschen Modellen von Atomen und Molekeln.

Von M. Born und W. Heisenberg in Göttingen.

(Eingegangen am 16. Januar 1923.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der quantentheoretisch möglichen Modelle der Wasserstoffmolekel[1]) hat sich herausgestellt, daß bei konsequenter Anwendung der Quantenbedingungen zwischen den Bewegungen der Elektronen zweier Atome, die in Wechselwirkung treten, bestimmte Phasenbeziehungen bestehen müssen.

Wir haben diese Frage weiter verfolgt und dabei gefunden, daß solche Phasenbeziehungen auch schon zwischen den Bewegungen der Elektronen ein und desselben Atoms auftreten müssen. Für den Fall des Orthoheliums hat Bohr zur Erklärung des Dubletts eine solche Möglichkeit erörtert.

Wir glauben jetzt auf Grund unserer Rechnungen die Vermutung aussprechen zu dürfen, daß bei jedem Atom im Normalzustand das ganze System der Elektronenbahnen exakt in Phase (d. h. rein periodisch) ist. Hier wollen wir aber die Verhältnisse nur an einfachen Fällen studieren; an diesen kann man die Reduktion der unabhängigen Perioden verfolgen und zugleich sehen, daß dabei keineswegs eine Verminderung der Zahl der unabhängig zu quantelnden Phasenintegrale eintritt. Die mathematische Methode, die wir benutzen, ist eine Weiterführung der von Poincaré und Lindstedt[2]) angegebenen, die Born und Pauli[3]) der Quantentheorie angepaßt haben; es hat sich nämlich gezeigt, daß dieses Verfahren für die hier betrachteten Probleme nicht völlig ausreicht, sondern einer Ergänzung bedarf. Wir haben diese durch Anwendung der Bohlinschen Methode[4]) geben können, die Poincaré im zweiten Bande seiner Mécanique Céleste (Kap. XIX, S. 443) ausführlich diskutiert.

Am Schluß besprechen wir einige prinzipielle Schwierigkeiten der Quantentheorie, die bei der Frage nach der Entstehung der Quantenzustände aus den unverbundenen Teilchen auftreten.

§ 1. Für die Anwendung der Störungstheorie auf die Astronomie und auf die Atommodelle besteht ein wichtiger Unterschied:

---

[1]) M. Born, Die Naturwissenschaften **10**, 677, 1922.

[2]) S. H. Poincaré, Méthodes nouvelles de la mécanique céleste (Paris 1893), Bd. II, Kap. 9 ff.

[3]) M. Born u. W. Pauli jun., ZS. f. Phys. **10**, 137, 1922.

[4]) K. Bohlin, Über eine neue Annäherungsmethode in der Störungstheorie. Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar **14**, Afd. I, Nr. 5. Stockholm 1888.

Bei der Bewegung der Himmelskörper kann der Fall als seltene und merkwürdige Ausnahme betrachtet werden, daß die (unter Vernachlässigung der Störungen berechneten) Umlaufszeiten zweier Gestirne nahezu kommensurabel sind; und daß dies exakt der Fall ist, kann als unendlich unwahrscheinlich gelten.

Bei den Bewegungen der Elektronen im Atom aber sind solche Kommensurabilitäten die Regel. Denn die Quantenbedingungen fordern geradezu für die ungestörten Bahnen exakt rationale Verhältnisse der Umlaufszeiten.

Dieser Unterschied verlangt nun auch eine wesentlich verschiedene Behandlungsweise. Ehe wir diese allgemein diskutieren, mögen die Verhältnisse an einem einfachen Beispiel erläutert werden.

Wir denken uns auf derselben Achse zwei gleiche Rotatoren vom Trägheitsmoment A, deren Stellungen durch die Winkel φ_1, φ_2 bestimmt seien. Sie mögen eine Wechselwirkung aufeinander ausüben, deren Drehmoment mit $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$ proportional sei. Sind p_1, p_2 die Impulsmomente, so sind

$$w_1 = \frac{\varphi_1}{2\pi}, \quad J_1 = 2\pi p_1,$$

$$w_2 = \frac{\varphi_2}{2\pi}, \quad J_2 = 2\pi p_2$$

kanonisch konjugierte Variable, und die Energiefunktion lautet:

$$H = \frac{J_1^2}{8\pi^2 A} + \frac{J_2^2}{8\pi^2 A} + \lambda\,[1 - \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \tag{1}$$

Durch die kanonische Transformation

$$2\pi w = \varphi = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}, \quad J = J_1 + J_2,$$

$$2\pi w' = \varphi' = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{2}, \quad J' = J_1 - J_2,$$

geht H über in

$$H = \frac{J^2 + J'^2}{16\pi^2 A} + \lambda\,(1 - \cos 2\varphi'). \tag{2}$$

φ ist also zyklische Variable, und man hat $J = hn$ zu setzen. Ist W die Energiekonstante, so wird das zweite Wirkungsintegral

$$\left.\begin{aligned} J^* &= \oint J'\,dw' = \frac{1}{2\pi}\oint \sqrt{16\pi^2 A[W - \lambda(1 - \cos 2\varphi')] - J^2}\,d\varphi' \\ &= \oint \frac{\sqrt{8\lambda A}}{\varkappa}\cdot\sqrt{1 - \varkappa^2 \sin^2\varphi'}\,d\varphi' = 8\cdot\frac{\sqrt{2\lambda A}}{\varkappa}\cdot E(\varkappa), \\ \varkappa^2 &= \frac{2\lambda}{W - \frac{J^2}{16\pi^2 A}}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo E für $\varkappa < 1$ das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung bedeutet.

Wir betrachten nun zunächst die „ungestörte“ Bewegung ($\lambda = 0$); deren Energie wird:

$$W_0 = \frac{J_1^2 + J_2^2}{8\pi^2 A} = \frac{J^2 + J'^2}{16\pi^2 A}.$$

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

I. In der ungestörten Bewegung sind die Frequenzen, also auch die Einzelimpulsmomente verschieden: $J_1 \neq J_2$, $J' \neq 0$. Dann ist $W_0 - \frac{J^2}{16\pi A}$ von Null verschieden; $\varkappa$ verschwindet daher mit λ und man kann für hinreichend kleine λ die Entwicklung $E(\varkappa) = \frac{\pi}{2}\left(1 - \frac{\varkappa^2}{4} + \cdots\right)$ benutzen. Man erhält:

$$W = \frac{J^2}{16\pi^2 A} + \frac{J^{*2}}{16\pi^2 A}\left(1 + \lambda\,\frac{16\pi^2 A}{J^{*2}} + \cdots\right).$$

J^* stimmt bis auf Größen der Ordnung λ mit J_0' des ungestörten Systems überein. Verlangt man noch dazu, daß bei adiabatischem Nullwerden des Parameters λ das gestörte System in das ungestörte übergehen solle, so wird $J^* = J_0'$.

II. In der ungestörten Bewegung sind die Frequenzen, also auch die Einzelimpulsmomente gleich: $J_1 = J_2$, $J' = 0$. Dann liegt ein besonderer Fall der Entartung vor. Im ungestörten System wird $W_0 = \frac{J^2}{16\pi^2 A}$.

Über die Größenordnung von $\varkappa$ läßt sich zunächst nichts aussagen, J^* wird von der Ordnung $\frac{\sqrt{\lambda}}{\varkappa}$.

Verlangt man, daß sich auch W nach Potenzen von λ entwickeln lasse: $W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots$, so wird $\varkappa$ von der Größenordnung 1, J^* von der Ordnung $\sqrt{\lambda}$. Verlangt man noch dazu, daß bei adiabatischem Nullwerden von λ das gestörte System wieder in das ungestörte übergehen solle, so wird $J^* = 0$.

Bei dem hier gedachten adiabatischen Prozeß ist jedoch zu beachten, daß wir eventuell an eine Unstetigkeitsstelle der Bewegung kommen können, wenn wir λ langsam abnehmen lassen, nämlich dort, wo die Libration von w' in Oszillation umschlägt ($\varkappa^2 = 1$). Es ist aber leicht einzusehen, daß wir dann für $\lambda = 0$ nicht zur ungestörten Bewegung $J' = 0$ zurückkehren. Der einzige Wert von J^* vielmehr, für den wir an diese Unstetigkeitsstelle niemals, d. h. erst bei $\lambda = 0$

gelangen, ist $J^* = 0$. Für diesen Wert aber haben wir für $\lambda = 0$ auch $J' = 0$, d. h. die ungestörte Bewegung.

Wenn J^* quantenmäßig festgelegt werden muß, so ist aus dem Vorhergehenden klar, daß in diesem Falle II $J^* = 0 . h$ zu setzen ist. Und dies Resultat bliebe im allgemeinen auch bestehen, wenn das gestörte System nicht adiabatisch aus dem ungestörten hervorginge, denn J^* ist, wie oben gezeigt, von der Ordnung $\sqrt{\lambda}$, kann also nicht $1 . h$, $2 . h \ldots$ sein, wenn anders die Entwicklung nach Potenzen von λ einen Sinn haben soll.

Aus $J^* = 0$ folgt nach (3), daß $\varphi' =$ const. ist; also wird auch $J' =$ const. $= 0$, und aus den Bewegungsgleichungen ergibt sich: $\frac{\partial H}{\partial \varphi'} = 0$.

Als Lösungen dieser Gleichung erhält man nach (2) $\varphi' = 0$, also $\varphi_1 = \varphi_2$.

Das bedeutet vollständige Phasengleichheit beider Rotatoren.

Dieses Resultat ist, wie wir sahen, eine Folge der Anwendung der Quantenregeln. Würde es sich um einen grobmechanischen Vorgang handeln, bei dem keine Quantenbedingungen gelten, so wäre eine solche Phasenbeziehung unendlich unwahrscheinlich; der Winkel φ' würde Schwingungen (Librationen) ausführen, deren Energie eventuell sehr klein sein kann. Die Quantentheorie schließt aber solche kleine Schwingungsenergien aus, und daraus entspringen jene Phasenbeziehungen.

§ 2. Um den betrachteten Fall sinngemäß zu verallgemeinern, werden wir den Begriff der Entartung eines Systems schärfer zu fassen haben, als es üblich ist.

Wir betrachten ein System, dessen Energiefunktion in der Form

$$H = H_0 + H_1 \lambda + H_2 \lambda^2 + \cdots$$

darstellbar sei, wo die Energie H_0 des ungestörten Systems als Funktion der Wirkungsintegrale $J_1^0, J_2^0, \ldots J_f^0$ bekannt sein möge. Wir unterscheiden nun zwei Fälle der Entartung:

1. Eigentliche Entartung, wenn H_0 nur von einem Teile der $J_1^0, \ldots J_f^0$, etwa von $J_1^0, \ldots J_\varrho^0$ abhängt, $J_{\varrho+1}^0, \ldots J_f^0$ aber darin nicht vorkommen. Dann sind die Frequenzen

$$\nu_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0}$$

identisch Null für $k = \varrho + 1, \ldots f$. Im ungestörten System dürfen jedenfalls die Größen $J_{\varrho+1}^0, \ldots J_f^0$ nicht quantenmäßig festgelegt werden.



2. Zufällige Entartung, wenn die in H_0 vorkommenden Größen $J_1^0, \ldots J_\varrho^0$ zufällig solche Werte haben, daß von den Frequenzen $\nu_1^0, \ldots \nu_\varrho^0$ einige Null sind; es seien etwa $\nu_1^0, \ldots \nu_\sigma^0$ von Null verschieden, aber $\nu_{\sigma+1}^0 = \ldots \nu_\varrho^0 = 0$.

Dieser Fall tritt auch immer dann ein, wenn zwischen den $\nu_1^0, \ldots \nu_\varrho^0$ eine oder mehrere Kommensurabilitäten bestehen; denn dann ist es durch lineare Transformation der Variabeln J_k^0, w_k^0 stets möglich, einer bzw. mehreren der neuen Winkelvariabeln die mittlere Bewegung (Frequenz) Null zu erteilen.

Der letzte Fall ist offenbar der unseres Beispiels in § 1. Wir erkennen an diesem deutlich, was wir dabei zu erwarten haben:

Auch die Wirkungsintegrale $J_{\sigma+1}, \ldots J_\varrho$ der zufällig entarteten Freiheitsgrade müssen quantenmäßig festgelegt werden. Wenn aber die Energie des gestörten Systems nur wenig von der des ungestörten abweicht, also etwa als Potenzreihe der Form

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \cdots$$

angesetzt wird, werden die $J_{\sigma+1}^*, \ldots J_\varrho^*$ gleich Null; das aber hat zur Folge, daß die zugehörigen Winkelvariabeln konstant sind, die entsprechenden Frequenzen also verschwinden.

Da bei den Bohrschen Atommodellen die Umlaufsfrequenzen der ungestörten Bahnen gerade auf Grund der Quantenbedingungen kommensurabel sind, haben wir hier regelmäßig diesen Fall der „zufälligen" Entartung vor uns. Wir werden daher erwarten, daß die Umläufe der verschiedenen Elektronen in einfachen, konstanten Phasenbeziehungen stehen.

Um das zu zeigen, ist es nötig, auch hier die Bewegungen in Umläufe mit überlagerter Libration zu zerlegen, wie bei unserem Beispiel. Das soll im folgenden zunächst für den Fall durchgeführt werden, daß nur eine zufällig entartete Koordinate vorhanden ist und eigentlich entartete ganz fehlen.

§ 3. Zum Beweise unserer Behauptung benutzen wir die Methoden der Störungstheorie. Das von Born und Pauli auf die Probleme der Quantentheorie angewandte Verfahren ist jedoch nicht ohne weiteres auf den hier behandelten Fall „zufälliger" Entartung anwendbar. Um das zu sehen, wiederholen wir den Grundgedanken dieser Methode:

Die Hamiltonsche Funktion sei entwickelbar nach Potenzen eines kleinen Paramenters λ; als Argumente seien die konjugierten Winkel- und Wirkungsvariabeln des ungestörten Systems gewählt:

$$H(J_k^0, w_k^0) = H_0(J_k^0) + \lambda H_1(J_k^0, w_k^0) + \lambda^2 H_2(J_k^0, w_k^0) + \cdots .$$



Durch eine kanonische Transformation soll zu den Winkel- und Wirkungsvariabeln J_k, w_k des gestörten Systems übergegangen werden; es wird also gesetzt:

$$S = S(J_k, w_k^0); \; J_k^0 = \frac{\partial S}{\partial w_k^0}, \; w_k = \frac{\partial S}{\partial J_k}.$$

Dann ist S als Lösung der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial w_k^0}, w_k^0\right) = W$$

zu bestimmen. Hierzu wird S als Potenzreihe von λ angesetzt, ebenso die Energiekonstante W;

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots, \; W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \cdots.$$

Dann wird

$$S_0 = \sum_k J_k w_k^0, \; S_1, S_2, \ldots \text{ rein periodisch in den } w_k^0.$$

Man erhält für $S_1, S_2, \ldots$ durch Einsetzen einfache Rekursionsformeln.

In dieser Form ist das Verfahren nur anwendbar, wenn keinerlei Entartung vorliegt, also keine der Frequenzen $\nu_k^0 = \frac{\partial H_0}{\partial J_k^0}$ weder identisch, noch für bestimmte Werte der J_k verschwindet.

Born und Pauli haben überdies noch den Fall der eigentlichen Entartung behandelt, indem sie die Theorie der säkularen Störungen in geeigneter Weise anwandten.

Dagegen ist das Verfahren im Falle zufälliger Entartung nicht ohne weiteres brauchbar. Dann existiert nämlich im allgemeinen gar keine Entwicklung von S nach Potenzen von λ, sondern nach Potenzen von $\sqrt{\lambda}$. Hierauf beruht die Bohlinsche Methode, deren Grundgedanken Charlier[1]) durch ein Analogon aus der Algebra klar macht:

Es sei J als Funktion von w gegeben durch die algebraische Gleichung

$$F(J, w) = F_0(J) + \lambda F_1(J, w) - W = 0,$$

und es sei

$$F_0(J_0) - W = 0.$$

Dann läßt sich im allgemeinen $J(w)$ nach Potenzen von λ entwickeln:

$$J = J_0 + \lambda J_1(w) + \cdots.$$

Dies ist nicht mehr möglich, wenn

$$\left(\frac{\partial F_0}{\partial J}\right)_{J = J_0} = 0$$

[1]) C. L. Charlier, Mechanik des Himmels, Bd. 2, S. 466.



ist; dann aber läßt sich J durch eine nach Potenzen von $\sqrt{\lambda}$ fortschreitende Reihe darstellen.

Analog wird man bei dem Störungsproblem mit zufälliger Entartung versuchen müssen, S nach Potenzen von $\sqrt{\lambda}$ zu entwickeln, und es zeigt sich, daß dies in der Tat möglich ist. Für die vollständige Durchführung der Methode verweisen wir auf die ausführliche Darstellung durch Poincaré. Wir wollen hier nur die ersten Glieder der Entwicklung herstellen und die quantentheoretischen Folgerungen ziehen.

§ 4. Wir schreiben die Hamiltonsche Funktion (unter Änderung der Indizierung) so:

$$H = H_0(J_k) + \lambda H_2(J_k, w_k) + \lambda^2 H_4(J_k, w_k) + \cdots \tag{4}$$

und nehmen an, daß

$$\left.\begin{array}{l} \nu_k^0 = \dfrac{\partial H_0}{\partial J_k} \neq 0 \; (k = 1, 2, \cdots f-1), \quad \text{aber} \\ \nu_f^0 = \dfrac{\partial H_0}{\partial J_f} = 0 \end{array}\right\} \tag{5}$$

sei für das bestimmte Wertsystem der J_k, von dem wir ausgehen. Dabei werde zur Vereinfachung immer w_k, J_k statt w_k^0, J_k^0 geschrieben.

Wir schließen vorläufig das Vorkommen eigentlicher Entartung aus und beschränken uns auf einen zufällig entarteten Freiheitsgrad.

Nun machen wir den Ansatz

$$S = S_0 + \sqrt{\lambda} S_1 + \lambda S_2 + \lambda\sqrt{\lambda} S_3 + \cdots \left\{\begin{array}{l} S_0 = \sum\limits_k J_k w_k, \\ S_1, S_2, \ldots \text{ periodisch in den } w_k, \end{array}\right\} \tag{6}$$

und behaupten, daß man dadurch zu einer Lösung des mechanischen Problems gelangen kann, bei der die Energie nach ganzen Potenzen von λ entwickelbar ist:

$$W = W_0 + \lambda W_2 + \lambda^2 W_4 + \cdots. \tag{7}$$

Setzt man nämlich $J = \dfrac{\partial S}{\partial w_k}$ in H ein, so erhält man folgende Rekursionsformeln:

$$\left.\begin{array}{l} \sum\limits_k \dfrac{\partial H_0}{\partial J_k} \dfrac{\partial S_1}{\partial w_k} = 0 \\ \sum\limits_k \dfrac{\partial H_0}{\partial J_k} \dfrac{\partial S_2}{\partial w_k} + \dfrac{1}{2!} \sum\limits_{kl} \dfrac{\partial^2 H_0}{\partial J_k \partial J_l} \dfrac{\partial S_1}{\partial w_k} \dfrac{\partial S_1}{\partial w_l} + H_2 = W_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{array}\right\} \tag{8}$$

Aus der ersten Gleichung (8) und der Periodizitätsforderung folgt sofort, daß

$$\frac{\partial S_1}{\partial w_k} = 0 \text{ für } k = 1, 2, \ldots f-1; \tag{9}$$

$\frac{\partial S_1}{\partial w_f}$ bleibt zunächst unbestimmt und muß aus der zweiten Gleichung (8) ermittelt werden. Zu diesem Zwecke bilden wir den Mittelwert dieser zweiten Gleichung (8) über die $w_1, w_2, \ldots w_{f-1}$ und setzen:

$$\overline{H}_2 = \int_0^1 \int_0^1 \ldots \int_0^1 H_2 \, d w_1 \, d w_2 \ldots d w_{f-1}; \tag{10}$$

$\overline{H}_2$ hängt dann nur noch von w_f ab. Wegen (9) erhält man nun

$$\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2} \left(\frac{\partial S_1}{\partial w_f}\right)^2 + \overline{H}_2(w_f) = W_2. \tag{11}$$

Diese Gleichung hat den Charakter einer Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung für einen Freiheitsgrad und liefert S_1 durch eine Quadratur:

$$S_1 = \int \frac{\partial S_1}{\partial w_f} d w_f = \int \sqrt{\frac{W_2 - \overline{H}_2(w_f)}{\frac{1}{2!} \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}}} \, d w_f. \tag{12}$$

Die dabei auftretende Integrationskonstante muß durch eine Quantenbedingung festgelegt werden. Da nun $\oint \frac{\partial S_0}{d w_f} d w_f = J_f$ von vornherein als Multiplum von h anzunehmen ist, so folgt nach (6) als Quantenbedingung für S_1:

$$\sqrt{\lambda} \oint \frac{\partial S_1}{\partial w_f} d w_f = n h. \tag{13}$$

Hier kann aber nach Schlüssen, die denen in § 1 genau nachgebildet sind, n nur den Wert Null haben, sofern der Ansatz (7) für die Energie des gestörten Systems zu recht besteht. Es muß also

$$\oint \sqrt{W_2 - \overline{H}_2(w_f)} \, d w_f = 0 \tag{14}$$

sein; das Integral ist um einen unendlich kleinen Verzweigungsschnitt der komplexen w_f-Ebene zu erstrecken, d. h. die beiden in Betracht kommenden Wurzeln der Gleichung $W_2 - \overline{H}_2(w_f) = 0$ müssen zusammenfallen. Daher muß $w_f =$ konst. sein und den Gleichungen

$$\overline{H}_2(w_f) = W_2, \quad \frac{\partial \overline{H}_2}{\partial w_f} = 0 \tag{15}$$

genügen. Hieraus sieht man, daß zwischen den Bewegungen der Elektronen eine strenge Phasenbeziehung herrscht. Die zweite

4*



Gleichung (15) wird im allgemeinen mehrere Wurzeln haben; doch werden nur diejenigen von ihnen, die zu einem Minimum von $\overline{H}_2 : \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ gehören, einer stabilen Lösung entsprechen. Die erste Gleichung (15) liefert die zu diesen Werten von w_f gehörigen Energiekonstanten W_2. Hat $\overline{H}_2 : \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_f^2}$ mehrere Minima, so haben wir vielleicht mit Mehrfachtermen zu rechnen.

In der Astronomie ist natürlich im allgemeinen das Wirkungsintegral (13) nicht gleich Null; vielmehr werden Librationen der Variabeln w_f um das durch (15) bestimmte Librationszentrum stattfinden. Die Periode dieser Librationen kommt zu den $(f-1)$ Perioden der nicht entarteten Freiheitsgrade hinzu, so daß im ganzen wieder f Perioden vorhanden sind. In der Atomtheorie aber können auf Grund der Quantenbedingungen diese Librationen nicht stattfinden; die entsprechende Periode ist Null und die Gesamtzahl der Perioden reduziert sich auf $f-1$. Diese speziellen Bewegungstypen stehen im engsten Zusammenhang mit den von der Astronomie behandelten periodischen Lösungen des Drei- oder Mehr-Körperproblems [1]). Die Anzahl der zu quantelnden Phasenintegrale bleibt unter allen Umständen gleich der Anzahl der Freiheitsgrade f [2]).

§ 5. Die Fortsetzung der Methode zu den höheren Näherungen macht nicht mehr die geringsten Schwierigkeiten. Man findet das Verfahren bei Poincaré, l. c., für den allgemeinen Fall der Librationen dargestellt. Hier vereinfacht es sich noch wesentlich auf Grund der Quantenbedingung (14), indem es gerade in den von Born und Pauli l. c. behandelten Fall übergeht: aus der Entwicklung von S nach Potenzen von $\sqrt{\lambda}$ fallen alle ungeraden Glieder fort, und es bleibt eine Potenzreihe nach λ selbst. Für das erste Glied ist das schon aus den obigen Formeln abzulesen; nach (11) und (14) wird $\frac{\partial S_1}{\partial w_f} = 0$, und man kann daher mit Rücksicht auf (9) $S_1 = 0$ setzen. Den allgemeinen Beweis, daß auch $S_3, S_5, \ldots$ verschwinden, wollen wir hier nicht durchführen, obwohl er nicht schwierig ist. Ebensowenig wollen wir den allgemeinen Fall behandeln, bei welchem die zufällige Entartung mehrmals vorkommt $(\nu^0_{\sigma+1}, \ldots \nu^0_{\varrho} = 0)$ und wo außerdem eine mehrfache wirkliche Entartung vorliegt $(\nu^0_{\varrho+1}, \ldots \nu^0_f = 0)$. Eine voll-

1) Vgl. etwa C. L. Charlier, l. c., Bd. 2, S. 187 u. f.

2) Dieses Resultat ist nicht in Übereinstimmung mit der Meinung von Herrn A. Smekal (ZS. f. Phys. **11**, 294, 1922), daß die Anzahl der Quantenzahlen kleiner als die Anzahl der Freiheitsgrade sei.

ständige Behandlung dieses Falles mit Berücksichtigung der Librationen wäre wohl auch nach dem heutigen Stande der astronomischen Methoden nicht möglich; doch vereinfacht sich das Problem in der Atomtheorie durch den Fortfall der Librationen auf Grund der zu (14) analogen Quantenbedingungen beträchtlich. Wir wollen den Gang der Rechnung noch an einem Falle illustrieren, nämlich für einen zufällig und mehrere eigentlich entartete Freiheitsgrade.

Wir betrachten zunächst die zufällig ausgeartete Variable, etwa w_ϱ, als Konstante und integrieren die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung

$$\left.\begin{array}{c}\overline{H}_2(J_1, \dots J_\varrho;\ J_{\varrho+1}, \dots J_f,\ w_{\varrho+1}, \dots w_f;\ w_\varrho) = W_2 \\ (\text{gemittelt über } w_1, \dots w_{\varrho-1})\end{array}\right\} \tag{16}$$

für die Variabeln $w_{\varrho+1}, \dots w_f$. Wir nehmen also an, daß es eine kanonische Transformation

$$\begin{pmatrix} w_{\varrho+1}, \dots w_f \\ J_{\varrho+1}, \dots J_f \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} w'_{\varrho+1}, \dots w'_f \\ J'_{\varrho+1}, \dots J'_f \end{pmatrix}$$

gäbe, durch die $\overline{H}_2$ von den $w'_{\varrho+1}, \dots w'_f$ unabhängig wird:

$$\overline{H}_2\ (J_1, \dots J_\varrho;\ J'_{\varrho+1}, \dots J'_f;\ w_\varrho) = W_2. \tag{17}$$

Dann bestimmen wir eine Konstante w_ϱ^0 aus der Gleichung

$$\frac{\partial \overline{H}_2}{\partial w_\varrho} = 0. \tag{18}$$

Nachträglich müssen wir aber, um der Allgemeinheit sicher zu sein, die Beschränkung aufheben, daß w_ϱ konstant sei, und setzen daher $w_\varrho = w_\varrho^0 + w'_\varrho$, wo w'_ϱ als klein gegen w_ϱ^0 angenommen werde. Dann schreiben wir die Hamiltonsche Funktion in der Form

$$H = H_0^* + \lambda H_2^* + \lambda^2 H_4 + \cdots, \tag{19}$$

wo

$$\left.\begin{array}{l} H_0^*(J_1, \dots J_\varrho;\ J'_{\varrho+1}, \dots J'_f) = H_0(J_0, \dots J_\varrho) \\ \qquad + \lambda\, \overline{H}_2(J_1, \dots J'_\varrho;\ J'_{\varrho+1}, \dots J'_f;\ w_\varrho^0), \\ H_2^*(J_1, \dots J_\varrho;\ J'_{\varrho+1}, \dots J'_f,\ w_1, \dots w_{\varrho-1}, w'_\varrho, w'_{\varrho+1}, \dots w_f) \\ \qquad = H_2(J_1, \dots J'_f,\ w_1, \dots w'_f) - \overline{H}_2(J_1, \dots J'_f;\ w_\varrho^0) \end{array}\right| \tag{20}$$

gesetzt ist. Da H_0^* alle $J_1, \dots J'_f$ enthält, ist das Problem auf das ursprüngliche (keine wirkliche Entartung) zurückgeführt; aus der Quantenbedingung (14) und der Gleichung (18) folgt, daß w'_ϱ exakt gleich Null ist.

§ 6. Indem wir dieses Resultat verallgemeinern, möchten wir vermutungsweise folgenden Satz aussprechen:

Um die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung im Falle zufälliger Entartung (Indizes $\sigma + 1, \dots \varrho$) und eigentlicher Entartung

(Indizes $\varrho + 1, \ldots f$) unter Berücksichtigung der Quantenbedingungen zu integrieren, betrachte man die $J_{\sigma+1}, \ldots J_{\varrho}$, $w_{\sigma+1}, \ldots w_{\varrho}$ zunächst als konstante Parameter und bestimme die Wirkungsfunktion S für die übrigen Freiheitsgrade ($1, \ldots \sigma$, $\varrho + 1, \ldots f$) nach dem Born-Paulischen Verfahren durch Entwicklung nach Potenzen von λ (wobei die $J_{\varrho+1}, \ldots J_f$ durch die säkularen Störungen festgelegt und durch $J'_{\varrho+1}, \ldots J'_f$ ersetzt werden; die Striche werden im folgenden wieder weggelassen). Das Endresultat dieser Integration hat dann die Form

$$W = W(J_k) + \lambda W_2(J_k, w_{\sigma+1}, \ldots w_{\varrho}) + \lambda^2 W_4(J_k, w_{\sigma+1}, \ldots w_{\varrho}) + \cdots \quad (21)$$

Dann bestimme man die Werte von $w_{\sigma+1}, \ldots w_{\varrho}$ durch die Gleichungen

$$\frac{\partial W_2}{\partial w_{\sigma+1}} = 0, \cdot\cdot \ \frac{\partial W_2}{\partial w_{\varrho}} = 0. \quad (22)$$

Damit wird W eine Funktion aller $J_1, \ldots J_f$, die sämtlich gleich ganzen Vielfachen von h zu setzen sind [1]).

Wenn sich dieser Satz als richtig erweist, bedeutet er eine große Vereinfachung für die theoretische Bestimmung von Atommodellen, die Bohr mit so großem Erfolg durch Heranziehung der empirischen Kenntnisse über Spektren in Angriff genommen hat. Die Stabilitätsuntersuchung solcher dynamischer Modelle gewinnt dann eine große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Frage bei statischen Modellen, da es wesentlich auf die durch (22) bestimmten Minima der Größe W_2 als Funktion der konstanten Phasenwinkel $w_{\sigma+1}, \ldots w_{\varrho}$ ankommt.

Die ausführliche Diskussion dieser Fragen mag der späteren Anwendung auf ein bestimmtes Problem der Störungstheorie vorbehalten bleiben.

§ 7. Zum Schluß wollen wir noch die Frage kurz berühren, wie die nach diesen Gesetzen aufgebauten Systeme aus ihren Bestandteilen entstehen können. Es erheben sich dabei dieselben Schwierigkeiten, die Einstein und Ehrenfest [2]) bei Gelegenheit der Versuche von Stern und Gerlach [3]) erörtert haben. Betrachten wir der Einfachheit halber das in § 1 besprochene Modell und denken uns etwa den Para-

[1]) Die so gewonnenen Lösungen sind etwas allgemeiner als die von Poincaré untersuchte Klasse periodischer Lösungen; diese ist dadurch gekennzeichnet, daß die mittleren Bewegungen der säkularen Störungen Null sind, daß also neben (22) noch die Beziehungen gelten:

$$\frac{\partial W_2}{\partial J_{\varrho+1}} = 0, \cdots \ \frac{\partial W_2}{\partial J_f} = 0.$$

[2]) A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **11**, 31, 1922.

[3]) O. Stern und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **9**, 349, 1922.



meter λ so von der Entfernung der beiden Rotatoren abhängig, daß er bei unendlichem Abstand verschwindet und bei Annäherung wächst, so werden die beiden (gleich schnell rotierenden) Körper zunächst für hinreichend lose Koppelung ($\lambda = 0$) keine feste Phaseneinstellung gegeneinander haben, weil dann die überall vorhandenen, unregelmäßigen Felder die Koppelungskräfte überwiegen werden. Wenn sie sich nun einander nähern, so müssen sie irgendwie in die Stellung $\varphi' = 0$ gelangen; erfolgt die Annäherung wirklich unendlich langsam (adiabatisch), so kann man sich klar machen, daß die Einstellung nach den Gesetzen der klassischen Mechanik wirklich eintritt, sofern man nur zuläßt, daß das Quantenintegral (3) nicht exakt Null, sondern beliebig klein (etwa kleiner als Größen von der Ordnung des klassisch berechneten Strahlungswiderstandes) ist. Dann wird nämlich bei ganz schwacher Koppelung eine äußerst langsame Libration eintreten, die adiabatisch bei wachsender Koppelung in äußerst schnelle Schwingungen mit äußerst kleiner Amplitude um den Einstellungswinkel der Phasen übergeht.

Bei den meisten wirklichen Prozessen wird, wie bei Stern-Gerlach, der Übergang nicht so langsam sein, daß man ihn als adiabatisch behandeln darf. Dann wird im allgemeinen Energie frei werden. Was wird aus dieser Energie?

Die möglichen Deutungen, die Einstein und Ehrenfest für den Fall der Stern-Gerlachschen Versuche diskutiert haben, lassen sich auch hier anwenden und führen zu denselben Schwierigkeiten. Der Ausgleich der Energien durch Strahlung scheint uns aus den dort angegebenen Gründen unmöglich. Wir neigen dazu, eine Verletzung der mechanischen Gleichungen anzunehmen; die Einstellungen (der Atomachsen bzw. Phasen) werden auch bei nichtadiabatischen Übergängen ohne Kompensation erfolgen. Der Energie- und vielleicht auch der Impulssatz werden für den Einzelvorgang nicht gelten.

Natürlich wird man annehmen müssen, daß der Energiesatz wenigstens statistisch richtig bleibt. Dem entspricht, daß bei den Versuchen von Stern und Gerlach sich je die Hälfte der magnetischen Atome mit ihrer Achse parallel und antiparallel zur Feldrichtung einstellt. Ob dieser Ausweg auch bei den Phaseneinstellungen der Atome möglich ist, muß erst die nähere Untersuchung lehren.

Über die Druckabhängigkeit der Dämpfung einer um ihre vertikale Achse schwingenden Scheibe.

Von **Rudolf Suhrmann** in Dresden.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1923.)

Bei der Bestimmung der Viskosität von Gasen aus der Dämpfung schwingender Körper benutzt man im allgemeinen schwingende Kugeln, Zylinder oder um ihre stabile freie Achse schwingende Scheiben [1]). Kaum verwendet wurden bisher Scheiben, die so aufgehängt sind, daß sie um eine labile freie Achse schwingen nach Art eines Dämpferflügels; offenbar deshalb, weil die hierbei beobachtete Dämpfung nur innerhalb eines gewissen Bereiches vom Drucke unabhängig ist. Ich habe hierüber nur eine Arbeit gefunden, und zwar von Crookes [2]), in der die Reibung, welche ein vertikal aufgehängter Glimmerflügel erfährt, bis zu kleinen Drucken verfolgt wird. Stokes [3]) hat hierzu eine Theorie aufgestellt, deren Übereinstimmung mit den Crookesschen Messungen nur zum Teil quantitativ festgestellt werden kann. Es möge daher im folgenden über einige aus einer Mittelpraktikumsarbeit im hiesigen physikalischen Institut hervorgegangene Versuche kurz berichtet werden, die unter Benutzung der Methode von Crookes in etwas abgeänderter Form die Stokessche Theorie bestätigen und brauchbare Werte für die Reibungskoeffizienten einiger Gase und Dämpfe liefern.

Die Versuchsanordnung ist leicht herstellbar. In einem unten geschlossenen Glaszylinder (Fig. 1) von 44 mm innerem Durchmesser ist eine aus zwei starr verbundenen Teilen A_1 und A_2 bestehende Aluminiumscheibe von 38 mm Breite und je 50 mm Höhe vertikal mit einem 43 cm langen und 0,04 mm dicken Platindraht an einem mittels Schliff drehbaren Torsionskopf aufgehängt. Am Verbindungsstab (30 mm) der Scheiben ist ein Spiegel S von 15 mm Durchmesser und hinter diesem ein Weicheisenstäbchen angebracht, das in das Feld eines außen befindlichen Elektromagneten hineingezogen werden kann, wodurch die Scheibe zu Schwingungen um ihre vertikale Achse veranlaßt wird. Vor dem Spiegel befindet sich an der Zelle ein Tubus mit angekittetem Fenster zum Beobachten mittels Fernrohr

1) Literaturübersicht, insbesondere auch über die ältere Literatur, z. B. bei H. Vogel, Ann. d. Phys. **43**, 1252, 1914.
2) W. Crookes, Phil. Trans. **172**, 387, 1881.
3) G. G. Stokes, ebenda **172**, 435, 1881.

und Skale. Die Zelle wird durch ein oben angesetztes Rohr evakuiert und mit den zu untersuchenden vorher gut getrockneten Gasen gefüllt. Zwischen Zelle und Wasserstrahlpumpe ist ein P_2O_5-Rohr eingeschaltet; ein Quecksilbermanometer erlaubt den Druck abzulesen. Die Justierung kann nach Augenmaß vorgenommen werden, sie darf sich jedoch während einer Gas- und der zugehörigen Luftmessung nicht ändern.

Die Durchführung der Messungen geschah in folgender Weise. Nach öfterem Durchspülen mit gut getrockneter Luft bestimmte man

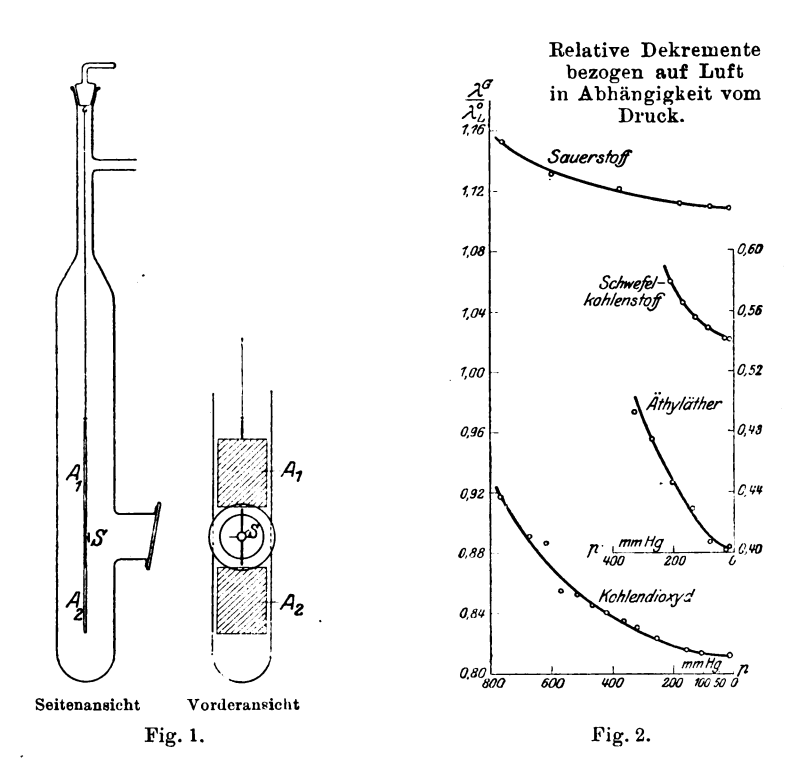


Fig. 1. Fig. 2.

das Dämpfungsverhältnis bzw. das logarithmische Dekrement λ bei Wasserstrahlpumpenvakuum. Darauf spülte man unter Evakuation mit dem zu untersuchenden Gase so lange durch, bis konstante Werte für dessen Dämpfungsverhältnis erhalten wurden, stellte die Abhängigkeit des Dekrementes vom Drucke p fest und kontrollierte nochmals die Luftmessung, nachdem öfters Luft eingelassen und ausgepumpt worden war. In der Weise gelangten Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und

Benzol zur Messung. Die Schwingungsdauer war in den verschiedenen Gasen dieselbe; sie betrug 6,48 Sekunden für die halbe Schwingung.

Tabelle 1. Logarithmisches Dekrement λ in Abhängigkeit vom Drucke p in mm Hg.

Sauerstoff				Wasserstoff				Schwefelkohlenstoff	
p	λ beob.	t	λ umgerechnet auf 14,2°	p	λ beob.	t	λ umgerechnet auf 14,2°	p	λ beob. bei 14,2°
759	0,096 71	15,2°	0,096 45	766	0,039 95	12,2°	0,040 15	209	0,048 00
598	0,094 97	15,2	0,094 71	514	0,039 90	12,5	0,040 07	167	0,046 80
377	0,094 11	15,2	0,093 86	317	0,040 00	12,5	0,040 17	124	0,045 99
177	0,093 32	15,2	0,093 07	94	0,039 97	12,9	0,040 10	81	0,045 42
74	0,093 10	15,2	0,092 85	44	0,039 73	12,5	0,039 90	24	0,044 84
12	0,092 98	15,2	0,092 73	12	0,040 04	12,4	0,040 22	12	0,044 78
Luft	0,083 94	15,2	0,083 70	Luft	0,079 70	15,5	0,079 42	Luft	0,082 79

Kohlendioxyd				Chloroform				Äthyläther	
p	λ beob.	t	λ umgerechnet auf 14,2°	p	λ beob.	t	λ umgerechnet auf 14,2°	p	λ beob. bei 14,2°
767	0,073 03	15,0°	0,072 83	106	0,048 30	14,0°	0,048 33	325	0,040 77
671	0,071 00	15,2	0,070 76	80	0,047 31	14,0	0,047 34	268	0,039 28
618	0,070 48	14,6	0,070 38	50	0,046 47	14,0	0,046 50	199	0,036 90
568	0,067 82	14,0	0,067 87	13	0,046 24	14,0	0,046 27	136	0,035 45
515	0,067 53	13,6	0,067 67	Luft	0,083 19	13,7	0,083 30	74	0,033 67
465	0,066 95	13,4	0,067 12					22	0,033 21
418	0,066 50	13,2	0,066 73					11	0,033 37
363	0,066 11	13,4	0,066 27					Luft	0,082 79
319	0,065 75	13,0	0,065 97						
253	0,065 05	12,8	0,065 36						
154	0,064 94	15,0	0,064 76						
108	0,064 79	15,0	0,064 61						
13	0,064 56	14,6	0,064 47						
Luft	0,079 70	15,5	0,079 42						

Benzol	
p	λ beob. bei 14,2°
46	0,034 70
27	0,034 48
13	0,034 45
Luft	0,083 16

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben; in der ersten Kolonne der Druck p, in der zweiten das logarithmische Dekrement λ bei der Beobachtungstemperatur t, in der dritten diese Werte umgerechnet auf die häufigste Temperatur von 14,2°. Unter jedem Gas steht der zugehörige Luftwert bei Wasserstrahlpumpenvakuum. Für die Temperaturumrechnung kam die Sutherlandsche Formel mit dem von Chapman [1]) eingeführten quadratischen Gliede zur Anwendung:

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = \frac{\eta_0}{\eta} = \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} \cdot \frac{1 + \frac{C}{T} - \left(\frac{C'}{T}\right)^2}{1 + \frac{C}{T_0} - \left(\frac{C'}{T_0}\right)^2}, \qquad (1)$$

[1]) S. Chapman, Phil. Trans. (A) 211, 459, 1912.

η bedeutet den Gasreibungskoeffizienten bei der betreffenden absoluten Temperatur T. Die Werte der Konstanten C und C' für die einzelnen Gase sind der Arbeit von Vogel[1]) entnommen.

Um die Kurven für die Abnahme der Dämpfungsverhältnisse miteinander vergleichen zu können, wurden sämtliche Werte λ_G durch den jeweiligen Luftwert λ_L^0 bei Wasserstrahlpumpenvakuum dividiert. Hierdurch wird der Einfluß geringer Justierungsänderungen ausgeschaltet, denn das Verhältnis der Dekremente für Luft vor und nach einer Justierungsänderung ergab sich als konstant bei verschiedenen Drucken: $\left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)_{\text{für Luft}}$ ist unabhängig vom Druck. Die so erhaltenen relativen Dekremente bei 14,2°, bezogen auf Luft in Abhängigkeit vom Druck sind in Fig. 2 eingetragen.

Die Kuven fallen zunächst stark ab, und nähern sich dann einem Grenzwerte; sie lassen sich durch Gleichungen vierten Grades in dem verwendeten Beobachtungsintervall darstellen:

$$\frac{\lambda_G}{\lambda_L^0} = a.p^4 + b.p^3 + c.p^2 + d.p + \left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}. \qquad (2)$$

Für die Konstanten a, b, c, d und $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$ ergeben sich die in Tabelle 2 angeführten Werte.

Tabelle 2.

Gas	Molekulargewicht	$a.10^{12}$	$b.10^9$	$c.10^6$	$d.10^5$	$\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0} = \frac{\eta_G}{\eta_L}$ bei 14,2°	$\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$ ber. von Stokes	$\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$ beob. von Crookes[2])
Wasserstoff	2	unabhängig vom Druck				0,5043	0,500	0,4439
Sauerstoff	32	0,297	− 0,375	0,193	−0,185	1,1079	1,117	1,1185
Kohlendioxyd	44	0,357	− 0,382	0,275	−0,805	0,8118	0,823	0,9201
Äthyläther	74	19,872	−13,286	3,465	−9,453	0,4020	—	—
Schwefelkohlenstoff	76	28,672	−10,200	1,788	−0,550	0,5413	—	—
Chloroform	—	—	—	—	—	0,5555	—	—
Benzol	—	—	—	—	—	0,4143	—	—

Man sieht, daß sich die beobachteten Werte gut um die nach Gleichung (2) und Tabelle 2 konstruierten Kurven gruppieren. Auffallend ist der an den Kurven und den Konstanten der Tabellen erkennbare Einfluß des Molekulargewichtes auf die Größe der Druck-

1) A. a. O.
2) Bei 15° C.

abhängigkeit; Schwefelkohlenstoff und Äther als Gase mit größtem Molekulargewicht werden am stärksten, Wasserstoff mit dem kleinsten Molekulargewicht nicht merklich vom Drucke beeinflußt.

Diese Beziehung könnte einen Anhalt geben zur Aufstellung einer Formel für die Druckabhängigkeit aus theoretischen Überlegungen; wie jedoch auch Stokes betont, stellen sich der exakten mathematischen Ableitung fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen. Stokes gibt daher eine angenäherte Lösung des Problems in der Form der Gleichung

$$\frac{\lambda_G}{\lambda_L^0} = C.\eta + d'.M.p + c'\cdot\frac{M^2}{\eta}\cdot p^2 + b'\cdot\frac{M^3}{\eta^2}\cdot p^3 + a'\cdot\frac{M^4}{\eta^3}\cdot p^4 + \cdots, \quad (3)$$

in der η den Reibungskoeffizienten, M das Molekulargewicht, C und die gestrichenen Konstanten von η und M unabhängige Größen bedeuten.

Wie man durch Vergleich von (3) und (2) erkennt, ist (2) die bis zur vierten Potenz von p fortgesetzte Reihenentwicklung (3). Es müssen also wenigstens angenähert die Beziehungen gelten:

$$a' = a\cdot\frac{\eta^3}{M^4};\quad b' = b\cdot\frac{\eta^2}{M^3};\quad c' = c\cdot\frac{\eta}{M^2};\quad d' = \frac{d}{M};\quad C = \left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}\cdot\frac{1}{\eta}$$

wobei a', b' c', d' und C, da sie von η und M unabhängig sind, nahezu für alle Gase denselben Wert haben sollten. Daß dies zutrifft, soweit es von den aus empirisch gewonnenen Kurven berechneten Konstanten a, b, c, d erwartet werden kann, zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Gas	$a' = \frac{a.\eta^3}{M^4}$	$b' = \frac{b.\eta^2}{M^3}$	$c' = \frac{c.\eta}{M^2}$	$d' = \frac{d}{M}$	$C = \left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}\cdot\frac{1}{\eta}$
Sauerstoff	2.10^{-30}	-4.10^{-22}	4.10^{-14}	-6.10^{-8}	$5,615.10^3$
Kohlendioxyd . . .	$0,3.10^{-30}$	-1.10^{-22}	2.10^{-14}	-18.10^{-8}	$5,614.10^3$
Äthyläther	$0,2.10^{-30}$	-2.10^{-22}	5.10^{-14}	-128.10^{-8}	$5,615.10^3$
Schwefelkohlenstoff	1.10^{-30}	-2.10^{-22}	3.10^{-14}	-7.10^{-8}	$5,615.10^3$

Insbesondere für Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff, durch deren Beobachtungswerte sich die Kurven am besten hindurchlegen lassen, wie Fig. 2 zeigt, ist die Übereinstimmung verhältnismäßig gut. Die Abweichungen von a' und d' bei Kohlendioxyd und Äthyläther dürften durch die weniger günstige Lage der Beobachtungspunkte ihre Erklärung finden.

Außer dieser Überlegung ergibt auch der Vergleich der siebenten und achten Kolonne von Tabelle 2 die Brauchbarkeit der Stokesschen Theorie für den vorliegenden Fall.



Aus den in der siebenten Kolonne der Tabelle 2 angegebenen Werten $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$ lassen sich die Reibungskoeffizienten η der einzelnen Gase ermitteln. Es besteht nämlich, wie ebenfalls die Stokessche Theorie ergibt, die Beziehung $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0} = \frac{\eta_G}{\eta_L}$. Multipliziert man also $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$[1] mit dem aus vielen Messungen genau bekannten Reibungskoeffizienten für Luft η_L, so erhält man den gesuchten Gasreibungskoeffizienten bei 14,2°: $\eta_G^{14,2^0}$, den man mit der oben angegebenen Formel (1) auf 0° umrechnen kann: η_G^0. In Tabelle 4 sind die so erhaltenen Gasreibungskoeffizienten bei 14,2 und 0° wiedergegeben. Als Luftwert wurde der von Millikan[2]) als wahrscheinlichster zwischen 12 und 30° aus zahlreichen Messungen ausgewählte

$$\eta_t = 0{,}000\,182\,40 - 0{,}000\,000\,493\,(23^0 - t)$$

verwendet, so daß für Luft $\eta_{14,2^0} = 0{,}000\,178\,06$. Die in der vierten Kolonne angegebenen Werte anderer Beobachter[3]) zeigen, daß die Übereinstimmung mit früheren Messungen recht gut ist.

Tabelle 4. Gasreibungskoeffizient η bei 14,2° (beobachtet) und 0° (umgerechnet).

Gas	$\eta_{14,2^0} \cdot 10^6$	$\eta_0 \cdot 10^6$	Zum Vergleich	
			$\eta_0 \cdot 10^6$	Beobachter
Wasserstoff	89,9	86,7	86,0	Obermayer
			87,0	Puluj
			85,0	Vogel
Sauerstoff	197,3	189,6	192,0	"
Kohlendioxyd	144,6	137,5	138,0	"
Äthyläther	71,6	67,9	68,4	"
Schwefelkohlenstoff	96,4	91,1[4])	92,4	Puluj
Chloroform	98,9	94,0	94,4	Vogel
Benzol	73,8	69,4	70	"
			68,9	Schumann

[1]) Die Verhältnisse $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=0}$ können den Quotienten $\left(\frac{\lambda_G}{\lambda_L}\right)_{p=12\,\text{mm}}$ gleichgesetzt werden.

[2]) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. **41**, 766, 1913.

[3]) Diese Werte, die nach der Schwingungsmethode bestimmt wurden, sind der Arbeit von Vogel und den Physikalischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

[4]) Die Sutherlandsche Konstante C für Schwefelkohlenstoff ist noch nicht bestimmt worden, sie wurde daher nach der von Vogel angegebenen Formel $C = 1{,}47 \cdot T_s$ (T_s = Siedetemperatur) zu $C = 469$ berechnet, und mit diesem Wert die Umrechnung auf 0° vorgenommen.

Die benutzte Methode hat vor den im allgemeinen verwendeten Schwingungsmethoden den Vorzug einfacher Versuchsanordnung und leichter Justierbarkeit. Sie ermöglicht die Untersuchung bei tiefen Temperaturen, wenn Spiegel und Beobachtungstubus weiter nach oben verlegt werden, da störende Kittungen am gekühlten Teil der Zelle nicht vorhanden sind; und sie gestattet, dem Problem einer sich in Gasen um ihre vertikale Achse bewegenden Scheibe, das theoretisch so schwer zu fassen ist, bei sehr niedrigen und bei hohen Drucken auf einfachem experimentellem Wege beizukommen.

Die experimentellen Arbeiten und die Berechnungen wurden zum Teil von den Herren cand. phys. R. Fleischer und J. Kluge mit Eifer und Geschick durchgeführt.

Dresden, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.

Über kalte und warme Elektronenentladungen.

Von W. Schottky in Rostock.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Januar 1923.)

Für die Beurteilung der Vorgänge beim Austritt von Elektronen aus festen Körpern, für die Erklärung der bisher beobachteten Erscheinungen und die Voraussage der unter neuen Verhältnissen zu erwartenden, erweist sich eine Vorstellung als nützlich, die in Anlehnung an die bekannten Richardsonschen Vorstellungen[1]) über die Austrittsarbeit und gewisse Betrachtungen von P. Debye[2]) von mir schon vor längerer Zeit entwickelt und ausgesprochen worden ist[3]), die jedoch in meinen früheren Arbeiten immer mit einem etwas dornigen Gestrüpp von komplizierten Formeln und theoretischen Überlegungen umgeben erscheint, so daß sie vielen, die sie vielleicht gut hätten benutzen können, unzugänglich bleiben mußte. Ich möchte diese Vorstellung deshalb hier einmal ohne allzu große Genauigkeitsansprüche in ihren Grundzügen entwickeln und zeigen, daß man aus ihr gut mit der Erfahrung übereinstimmende Aussagen ableiten kann:

1. Über die Erhöhung der thermischen Sättigungsströme durch starke Felder.

2. Über die Größenordnung und den Charakter der von Herrn Lilienfeld beobachteten kalten Elektronenentladung.

3. Über den Elektronenübergang bei kurzen Trennungsstrecken.

4. Über die Wirkungsweise der Kristalldetektoren.

5. Über die Wirkungsweise der Mikrophonkontakte.

1. Der „Elektronennapf mit schrägen Rändern". Ich darf von der bekannten Richardsonschen Vorstellung über das Verhalten der Leitungselektronen im Innern eines Leiters ausgehen. Man denkt sich das Innere eines Leiters angefüllt mit einer sehr großen Menge frei durcheinander fliegender Elektronen, die sich benehmen wie die Atome eines idealen Gases. Diese Vorstellung ist zwar sicher nicht richtig, aber sie gibt doch verschiedene Eigenschaften der Leitungselektronen gut wieder: einmal ihre freie Beweglichkeit, die nirgends eine Verarmung an Elektronen entstehen läßt, und dann ihre Tendenz, aus der Oberfläche des Leiters nicht nur in einen

---

1) Vgl. z. B. O. W. Richardson, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 1, 300 ff., 1904.

2) P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 441, 1910; auch F. Jentsch, ebenda 27, 129, 1908.

3) Phys. ZS. 15, 872—878, 1914; Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 12, 149—205, 1915.

anderen direkt anschließenden Leiter, sondern sogar in den freien Außenraum, die Luft, das Vakuum, auszutreten, und zwar in desto stärkerem Maße, je höher die Temperatur des Leiters ist. Irgend ein guter Kern muß also entschieden in dieser Vorstellung enthalten sein, und wir wollen sie deshalb zunächst einmal benutzen und erst später von ihren Ungenauigkeiten reden.

Weshalb treten nun die in solcher Menge und mit solcher Geschwindigkeit im Leiter umherfliegenden Elektronen nicht samt und sonders schon bei gewöhnlichen Temperatureu aus der Oberfläche aus? Weshalb ist das Vakuum zwischen zwei Metallelektroden bis zu sehr hohen Spannungen ein praktisch vollkommener Nichtleiter? Die Antwort Richardsons ist: die Elektronen haben an der Oberfläche des Leiters eine Potentialdifferenz von einigen Volt zu überwinden und das gelingt nur denjenigen Elektronen, die schon im Innern des Leiters zufällig eine abnorm hohe Geschwindigkeit haben. Das sind aber bei den gewöhnlichen Glühtemperaturen nur sehr wenige, und bei Zimmertemperatur praktisch gar keine, denn die mittlere kinetische Energie von Elektronen, die sich wie Gasatome benehmen, reicht bei 2000° absolut nur zur Überwindung einer Potentialdifferenz von 0,172 Volt und bei Zimmertemperatur gar nur für etwa 0,025 Volt aus.

Um diese Verhältnisse noch anschaulicher zu machen, vergleichen wir die Elektronen im Innern eines Metalles mit einem entsprechenden

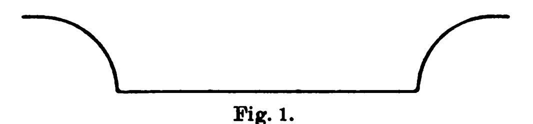


Fig. 1.

zweidimensionalen Vorgang, in dem wir die Schwerkraft an Stelle der elektrischen Kräfte setzen. Wir denken uns auf dem vollständig glatten Boden eines flachen Napfes eine große Anzahl von kleinen elastischen Kugeln ungeordnet durcheinanderrollend, so daß alle Geschwindigkeiten und Richtungen in ähnlicher Weise vertreten sind, wie bei der Bewegung von Gasmolekeln. Wenn der Napf keinen genügend hohen Rand besitzt, werden alle diese Kugeln sehr bald ins Freie abfliegen; denken wir uns den Napf jedoch von einem genügend hohen etwas schrägen Rand umgeben (Fig. 1 soll einen Querschnitt durch den Boden und die Ränder des Napfes darstellen), so werden die Kugeln zwar, je nach ihrer Geschwindigkeit, ein mehr oder weniger großes Stück an dem Rand in die Höhe laufen, jedoch zum größten Teil vor dem Erreichen des oberen Randes ihre lebendige

Kraft verloren haben und wieder zurückfallen, so daß nur ganz wenige wirklich herausfliegen. Steigert man nun aber die mittlere lebendige Kraft der Kugeln, so wird die Zahl der herausfliegenden sehr rasch anwachsen, und man erhält so das Bild der mit der Temperatur rasch ansteigenden Elektronenemission der Metalle.

Die rechnerische Durchführung unter Annahme des idealen Gaszustandes, also der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für die Elektronen im Metallinnern, zeigt nun, daß die Zahl der austretenden Elektronen nur von dem Gesamtwert der zu überwindenden Potentialdifferenz, nicht von der Verteilung dieser Potentialdifferenz auf eine mehr oder weniger tiefe Schicht an der Metalloberfläche, abhängig ist. In unserem Bilde würde das heißen, daß es für die Zahl der nach außen abfliegenden Kugeln nur auf die Gesamthöhe des Napfrandes ankommt, nicht aber auf seine mehr oder weniger große Steilheit und den genaueren Verlauf seiner Krümmung.

Nun kommen wir zu jener Weiterführung der Theorie, die, an sich naheliegend, doch über die ursprüngliche Richardsonsche Betrachtung und auch über die zitierten genaueren Überlegungen von Debye hinausgeht und eine ganze Anzahl weiterer Erscheinungen an die Theorie anzuschließen gestattet. Wir wollen annehmen, daß der Rand unseres Napfes nicht vollkommen starr ist, sondern sich durch äußere Einflüsse mehr oder weniger herabbiegen läßt. Wir denken uns etwa dazu die äußere Berandung, die wir in Fig. 1 schon fast horizontal gezeichnet hatten, noch ein großes Stück in horizontaler Richtung fortgesetzt (Fig. 2a) und nun an den äußersten Enden herabgedrückt, so daß die Form 2b entsteht. Dadurch wird die Gesamthöhe des Randes in einer gewissen Weise mit beeinflußt, und zwar desto mehr, je flacher der innere Teil des ursprünglichen Randes war. Untersuchen wir jetzt wieder die Zahl der Kugeln, die über den Rand herabrollen, so wird sie offenbar größer geworden sein, weil der Rand im ganzen niedriger geworden ist; außerdem werden wir aber je nach der ursprünglichen Steilheit des Randes einen verschiedenen Grad dieser Vergrößerung zu erwarten haben, und wir werden diese Vergrößerung aus der Herabbiegbarkeit des Randes berechnen können, wie wir andererseits aus der beobachteten Vergrößerung der Zahl der hinüberfliegenden Kugeln auf die Herabbiegbarkeit des Randes, und damit auf seine Form und Steilheit werden Schlüsse ziehen können.

Indem wir die Herabbiegung des Randes und die mittlere lebendige Kraft der in dem Napf umherrollenden Kugeln variieren, bekommen wir so eine doppelte Mannigfaltigkeit von über den Rand abfließenden



Strömen, die, wie wir sehen werden, der Variation der Sättigungsströme eines Metalles bei gleichzeitiger Veränderung der Temperatur und der angelegten (starken) Felder entspricht. Diese Mannigfaltigkeit hat aber, wenigstens, was die Herabbiegung des Randes betrifft, eine Grenze. Haben wir den Rand so stark herabgebogen, daß er nirgends mehr über den Boden des Napfes hinausragt (Fig. 2 c), so wird eine weitere Herabbiegung die Zahl der herausrollenden Kugeln nicht mehr ändern; wir finden, daß jetzt, unabhängig von der lebendigen Kraft der Kugeln, alle nach außen abfliegen werden, sobald sie den Rand erreicht haben [1]). Wenn wir hieraus wieder auf das Verhalten der Elektronen in einem Leiter bei starken angelegten

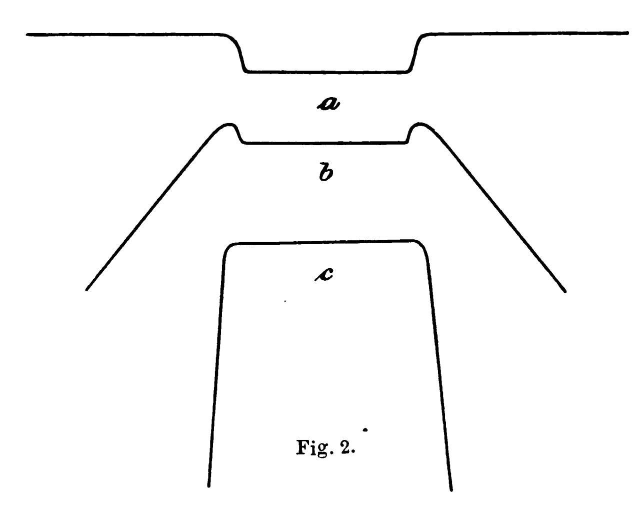


Fig. 2.

Feldern schließen dürfen, so müssen wir sagen: bei genügend starken Feldern werden, unabhängig von der Temperatur, alle Elektronen, die an die Teile der Oberfläche gelangen, die diesen starken Feldern ausgesetzt werden, in das Vakuum austreten. Zugleich werden wir uns aber sagen, daß in solchen Fällen die Anzahl der wirklich austretenden Elektronen durch Fragen der „Nachlieferung" im Innern des Metalles bestimmt sein kann; also unter anderem durch die Breite der für diese Nachlieferung in Betracht kommenden Stromwege, mithin auch durch die Größe und Verteilung der Oberflächenteile, die diesen übergroßen Kraftwirkungen ausgesetzt sind. Eben von

[1]) Eine ähnliche Vorstellung liegt wohl der auf den Fall sehr starker Felder bezüglichen Bemerkung J. E. Lilienfelds zugrunde [Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **2**, 16, 1921], „daß der Einfluß der Temperaturbewegung der Elektronen als gering gegenüber demjenigen des äußeren Feldes einzuschätzen ist".



der Größe und Verteilung dieser Oberflächenteile hängen aber auch andere strombegrenzende Wirkungen ab; ich meine die Raumladungsdichte, die durch die in das Vakuum austretenden Elektronenströme unmittelbar an der Oberfläche hervorgerufen wird und die, selbst bei kleinen Absolutwerten der Entladungsströme ($< 10^{-10}$ Amp.) als begrenzende Ursache der Entladungsstromstärke in Frage kommen kann, wenn nur die den starken Kräften ausgesetzten Oberflächenteile genügend klein sind. (Dies alles im Zusammenhang mit der weiter unten zu besprechenden Theorie der „Spitzenwirkung".)

2. Die genauere Form des Randes. Was läßt sich nun auf Grund unserer heutigen Vorstellungen über die an einer Metalloberfläche auf ein Elektron wirkenden elektrischen Kräfte über die genauere Art des Potentialverlaufs beim Austritt aus der Oberfläche, d. h. in unserem Bilde, über die genauere Form des Randes unseres Elektronennapfes, aussagen? Wir haben da zwei Zonen[1]), eine nähere und eine weitere, zu unterscheiden, über die wir verschieden genaue, aber auf alle Fälle recht instruktive Aussagen machen können.

a) Die Bildkraftsphäre. Außerhalb einer Entfernung von etwa 10 bis 20 Atomabständen ($2-4 \cdot 10^{-7}$ cm) von der Oberfläche eines Leiters bis zu Entfernungen von etwa 10^{-4} cm ist die auf ein Elektron wirkende Kraft selbst bei großen Raumladungsdichten bzw. Sättigungsströmen praktisch ausschließlich durch die Influenzwirkung des Elektrons auf den benachbarten Leiter, die bekannte Bildkraft gegeben[2]). Bezeichnet x den Abstand von der Metalloberfläche, so

[1]) Anm. b. d. Korrektur. Herr Lilienfeld macht mich, als Antwort auf die Zusendung einer Korrektur dieser Arbeit, freundlichst darauf aufmerksam, daß diese Einteilung vielleicht im Zusammenhang stehe mit der von ihm eingeführten Unterscheidung zweier „Elektronenklassen" (Sächs. Ber. **72**, 31 bis 47, 1920 und Phys. ZS. **23**, 510 u. 511, 1923), von denen die eine mit der über dem Metall lagernden Elektronenwolke zusammenhängen soll, während die andere dem Metall selbst entstammt. Bei Anlegung äußerer Felder soll sich die Elektronenwolke, wenn nicht genügend rasch Elektronen nachgeliefert werden, schon bei geringen Stromstärken „erschöpfen" und das äußere Feld dann in das Metall selbst eingreifen. Soweit in dieser Überlegung überhaupt ein bestimmtes Unterscheidungsmerkmal für verschiedene Elektronengattungen zu erkennen ist, scheint hier wohl bei nicht zu starken Feldern an einen „Schutz" der Metalloberfläche gegen äußere Felder gedacht zu sein, der auf der Raumladungswirkung der „Elektronenwolke" beruht und der bei genügend starken Feldern versagt, während nach der obigen Auffassung Rückwirkung (Raumladungswirkung) der austretenden Elektronen klein gegen das angelegte Feld angenommen wird und der Austritt der Elektronen in der Ruhewirkungssphäre durch polare Anziehung, in der Bildkraftsphäre durch Influenzwirkuug verhindert, bzw. geregelt wird.

[2]) W. Schottky, Über den Einfluß von Strukturwirkungen, besonders der Thomsonschen Bildkraft, auf die Elektronenemission der Metalle. Phys. ZS. **15**, 872—879, 1914. Bericht über thermische Elektronenemission, Jahrb. d.

ist dieses Bildkraftpotential gegeben durch die Funktion $F = -\varepsilon \Phi_i$, wobei

$$\Phi_i = \frac{\varepsilon}{4x} \tag{1}$$

ist; der Faktor 4 im Nenner tritt deshalb auf, weil die Entfernung vom Spiegelbild doppelt so groß ist wie von der Oberfläche und dementsprechend die Kraft viermal kleiner, als wenn der Bildpunkt in der Oberfläche läge. ε, den Absolutwert der Elementarladung, denken wir uns in elektrostatischen Einheiten und demgemäß auch Φ_i in denselben Einheiten gemessen; der Index i in Φ_i bezieht sich auf den „inneren" Charakter dieser Kraftwirkung im Gegensatz zu dem Potential Φ_a des äußeren Feldes, das wir später einzuführen haben. In Fig. 3 ist der Verlauf dieses Potentials zwischen $2 . 10^{-7}$ und $7 . 10^{-6}$ cm unter der Voraussetzung dargestellt, daß keine starken äußeren Kräfte in diesem Gebiet den Potentialverlauf stören, daß also der „Rand" nicht „herabgebogen" ist, sondern seine natürliche Form besitzt [1]). Der Boden des Napfes, d. h. der Wert des Potentials der Elektronen im Innern des Metalles, ist dabei in einer solchen Tiefe angenommen, daß die gesamte Höhe des Randes, d. h. der gesamte Potentialunterschied zwischem dem Innern und einem weit entfernten äußeren Punkte gleich der gesamten Austrittsarbeit wird, so wie man sie aus dem Temperaturverlauf der Sättigungsströme berechnet. (In der Figur 4,5 Volt; im ganzen ist also in Fig. 3 die Ordinate $-\Phi_i$ (Volt) $+$ 4,5 Volt nach oben abgetragen.)

b) Die Nahewirkungssphäre der Atomkräfte. In dem Gebiet zwischen etwa $3 . 10^{-7}$ und 0 cm von der Metalloberfläche wissen wir über die genauere Form des Potentialverlaufes zunächst sehr wenig. Eine ganz naive Betrachtung der Fig. 3 legt aber doch den Gedanken nahe, daß es nicht so schwer sein könnte, das hier noch fehlende Stück des Randes in einigermaßen plausibler Weise zu ergänzen. Wenn man, wie in Fig. 3 angenommen, und wie es tatsächlich der Fall ist, die Gesamthöhe des Randes (die gesamte Austrittsarbeit) kennt, so wird man etwa versuchen, zunächst die Steilheit des Randes nach innen nach demselben Gesetz wie vorher weiter anwachsen zu lassen, und man wird mit der Befolgung dieses Gesetzes aufhören, wenn die Tangente der so gewonnenen Kurve

---

Radioakt. **12**, 202, 1915. Weitere Bemerkungen zum Elektronendampfproblem, Phys. ZS. **20**, 220—228, 1919.

[1]) Es sind dabei negative Potentiale nach oben gezeichnet. Als Ordinatenmaßstab ist im Zusammenhang mit späteren Anwendungen eine Zählung in Volt gewählt.



nicht mehr in das Innere des „Napfes" zeigt (Tangente T_1, Fig. 4), sondern sich seiner geometrischen Grenze nähert (Tangente T_0, Fig. 4). Den Rest des Randes wird man sich dann ungefähr durch diese Tangente gebildet denken, und die Neigung dieser Tangente ist

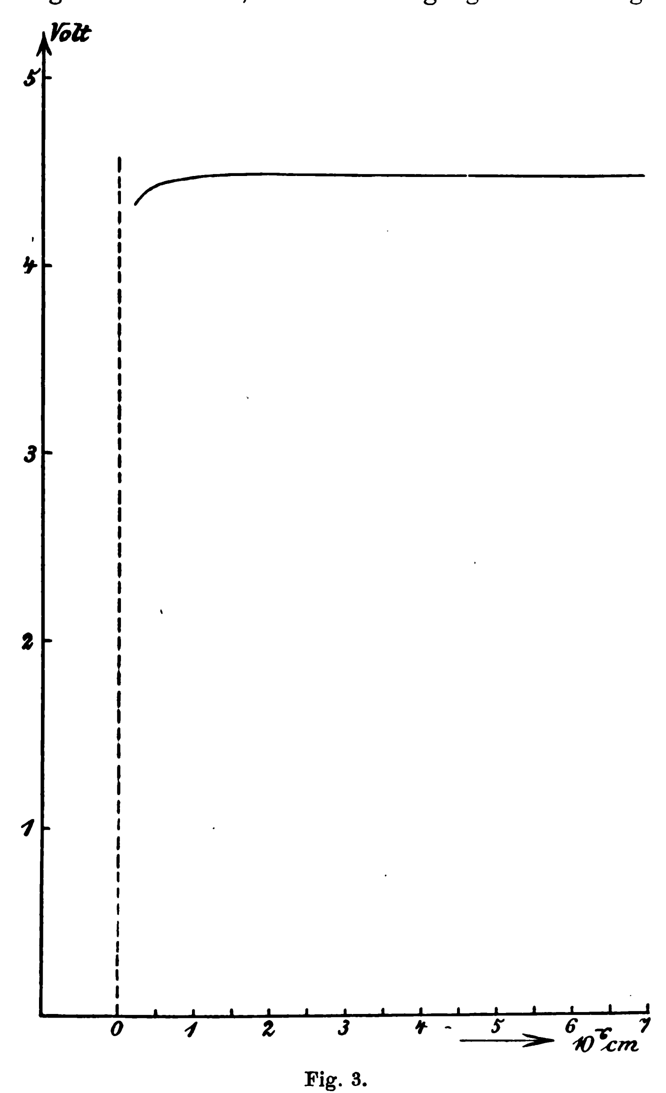


Fig. 3.

zugleich die steilste Neigung des Randes, die überhaupt vorkommt. In Fig. 4 ist diese Extrapolation zwischen 0 und $3 \cdot 10^{-7}$ cm in vergrößertem Abszissenmaßstabe wiedergegeben. Wie man sieht, kommt

man dabei auf einen ausgezeichneten Abstand x_0, bei dem der Rand von der Tangente T_0 abbiegt, und dieser Abstand ist der schon von Debye[1]) eingeführte „kritische Abstand“ von der Metalloberfläche,

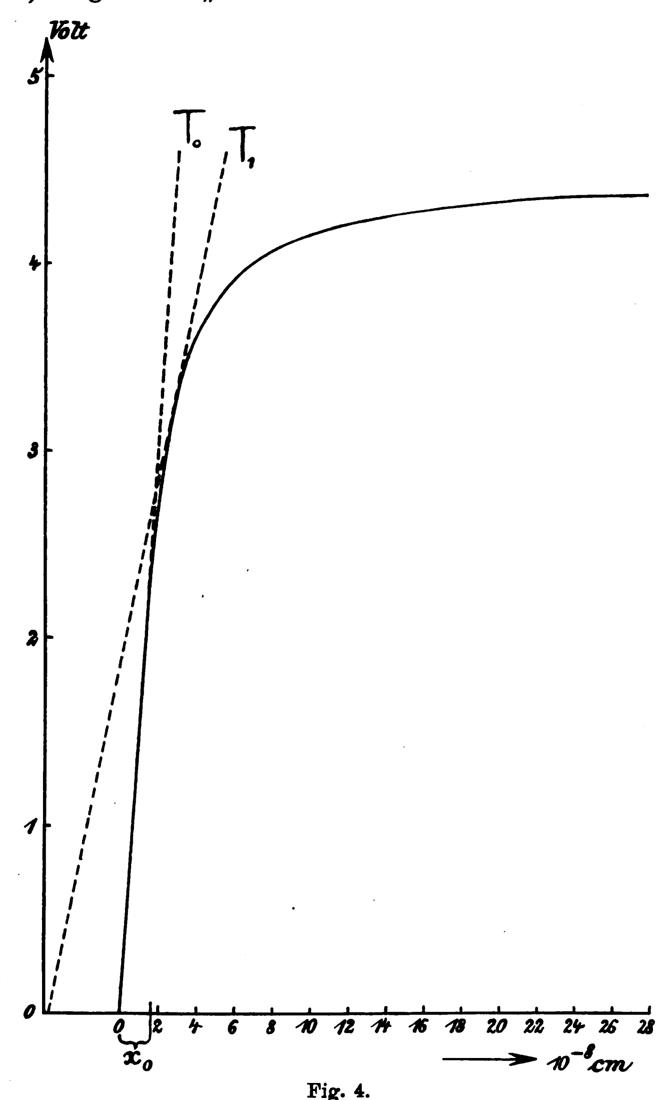


Fig. 4.

der sich daraus berechnet, daß die von außen bis x_0 fortgeführte Funktion $\frac{\varepsilon}{4x}$, deren Gesamtwert also $\frac{\varepsilon}{4x_0}$ beträgt, zusammen mit dem

[1]) Ann. d. Phys. 33, 441, 1910.

konstanten Potentialgefälle $\frac{\varepsilon}{4\,x_0^2}$ zwischen der Oberfläche und x_0 (das ebenfalls als gesamten Potentialunterschied den Wert $\frac{\varepsilon}{4\,x_0}$ ergibt) gleich dem gesamten in elektrostatischen Einheiten gemessenen Potentialunterschied $\varDelta$ gesetzt wird, der der Austrittsarbeit entspricht; also:

$$\varDelta = \frac{\varepsilon}{2\,x_0}, \tag{2}$$

$$x_0 = \frac{\varepsilon}{2\,\varDelta}. \tag{3}$$

Dieser kritische Abstand ist also je nach der Austrittsarbeit verschieden und damit ist auch die größte Feldstärke, die bei Näherung an das Metall erreicht wird, nach dieser Theorie, oder vielmehr nach dieser Plausibilitätsbetrachtung verschieden. Um numerische Werte für x_0 zu bekommen, rechnen wir die nach (2) in elektrostatischen Einheiten gemessene Austrittsarbeit durch Multiplikation 300 in Volt um, wir erhalten dann die Austrittsarbeit in Volt:

$$W = 300\,\varDelta = \frac{300\,\varepsilon}{2\,x_0}, \tag{2'}$$

$$x_0 = \frac{300\,\varepsilon}{2\,W}, \tag{3'}$$

was mit $\varepsilon = 4{,}78 \,.\, 10^{-10}$ ergibt:

$$x_0 = \frac{7{,}16 \,.\, 10^{-8}}{W}.$$

Für Wolfram ($W = 4{,}5$ Volt) erhält man auf diese Weise einen kritischen Abstand von $1{,}6 \,.\, 10^{-8}$ cm, für Na ($W =$ etwa 2 Volt) einen kritischen Abstand von etwa $3{,}6 \,.\, 10^{-8}$ cm. Die in Volt gemessenen maximalen Feldstärken $\mathfrak{E}_m$ sind unter Annahme des obigen Randverlaufes gegeben durch

$$\mathfrak{E}_m = \frac{300\,\varepsilon}{4\,x_0^2}, \tag{4}$$

oder nach (3′) durch:

$$\mathfrak{E}_m = \frac{W^2}{300\,\varepsilon} = 6{,}97 \,.\, 10 \,.\, W^2 \text{ Volt/cm}. \tag{5}$$

Das ergibt für Wolfram $1{,}4 \,.\, 10^8$ und für Na etwa $2{,}8 \,.\, 10^7$ Volt pro Zentimeter.

Diese rein phänomonologischen Betrachtungen, die einfach auf einer vernünftigen Interpolation einer an den Grenzen bekannten Funktion beruhen, werden nun bekanntlich in überraschender Weise durch atomistisch-modellmäßige Überlegungen gestützt. Der kürzeste

Abstand b zwischen zwei Metallatomen beträgt bei Na (Sommerfeld, 3. Aufl., S. 654) $4{,}3 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{3}}{2} = 3{,}73 \cdot 10^{-8}$ cm, bei Wolfram $2{,}66 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Vergleich mit den obigen Werten x_0 des „kritischen Abstandes" (Na $3{,}6 \cdot 10^{-8}$, Wolfram $1{,}6 \cdot 10^{-8}$) zeigt nicht nur in den Absolutwerten, sondern auch in den Unterschieden der verschiedenen Materialien eine fast quantitative Übereinstimmung. Unter Berücksichtigung von Gleichung (4) würde das etwa zu folgendem Satz führen:

„Die größte Kraft, die ein Elektron beim Austritt aus einer Metalloberfläche erfährt, ist numerisch ungefähr gleich dem vierten Teil der Kraft, die ein einwertig geladen gedachtes Metallatom von seinem nächsten Nachbar erfährt."

Das ist nun in der Tat größenordnungsmäßig das, was wir nach unserer Kenntnis des Verhaltens von Leitungselektronen im Atomgitter des Metalles zu erwarten haben. Die Leitfähigkeit der Metalle zeigt, daß die Elektronen, um die es sich hierbei handelt, Positionen im Atomgitter einzunehmen imstande sind, die gleichweit von verschiedenen Atomen entfernt sind, also mindestens halb so weit von dem nächsten Atomkern entfernt sein müssen, wie die kürzeste Entfernung zweier Metallatome beträgt. Auch für die aus dem Metall austretenden Elektronen ist also als ein möglicher Weg derjenige zu betrachten, auf dem das Elektron mitten zwischen zwei in der Grenzfläche liegenden Metallatomen hindurch austritt. Nimmt man an, daß diese beiden Metallatome den kürzesten im Atomgitter auftretenden Abstand b voneinander besitzen, daß sie einwertig positiv geladen sind, und daß sie es hauptsächlich sind, die die Kraftwirkung auf das austretende Elektron bestimmen, so kommt man durch einfache Rechnung zu einem Maximalwert der auf das Elektron wirkenden Kraft, der etwa gleich $3 \frac{\varepsilon}{b^2}$ ist, während wir nach (4) annehmen mußten $\frac{\varepsilon}{4\, {x_0}^2}$, oder wegen der annähernden empirischen Übereinstimmung des aus (3′) berechneten x_0 mit b, etwa $\frac{\varepsilon}{4\, b^2}$.

Die extrapolatorisch gefundene Maximalkraft stimmt also mit der „modellmäßigen" in dem Faktor $\frac{\varepsilon}{b^2}$, d. h. in der Größenordnung, überein [1]); allerdings ist sie zwölfmal kleiner als die „modellmäßige".

[1]) Von ebenso großem Interesse wie die Frage nach der „modellmäßigen" Maximalkraft ist natürlich die nach einer modellmäßigen Austrittsarbeit.

Diese Diskrepanz charakterisiert die vorhandene Unsicherheit; daß die wirkliche Maximalkraft jedoch außerhalb dieser beiden Grenzen liegt, ist höchst unwahrscheinlich. (Wir kommen unten noch einmal darauf zurück.) Die größte Kraft, die ein austretendes Elektron auf seinem Wege ins Freie zu überwinden hat, können wir also auf 10^8 bis 10^9 Volt pro Zentimeter schätzen und wir können außerdem annehmen, daß diese Kraft bei gleicher Ladung der Metallatome mit dem Atomabstand zunimmt. Ebenso können wir sagen, daß bei Leitern mit kleiner Austrittsarbeit die Maximalkraft voraussichtlich geringer sein wird als bei solchen mit großer Austrittsarbeit [Gleichung (5)].

3. Der herabgebogene Rand. Wir wollen nun ganz kurz die verschiedenen Erscheinungen besprechen, die zu erwarten sind, wenn den natürlichen Kräften, die ein Elektron beim Austritt aus der Metalloberfläche erfährt, ein starkes äußeres Feld entgegenwirkt, das diese Kräfte ganz oder teilweise aufhebt. Wir erhalten dann das,

---

Unter den Annahmen: Annäherung aus dem Unendlichen bis zur Mitte der Verbindungslinie zweier einwertiger positiver Ionen, die den Abstand b voneinander besitzen, kommt man für die Austrittsarbeit zu dem Ausdruck: $4\,\varepsilon/b$. Mit $b = 2{,}66 \,.\, 10^{-8}$ (Wolfram) ergibt sich eine Austrittsarbeit in Volt von

$$\frac{300 \,.\, 4\,\varepsilon}{2{,}66 \,.\, 10^{-8}} = 21{,}6 \text{ Volt.}$$

Diese Arbeit stimmt der Größenordnung nach mit der wirklichen (4,5 Volt) überein, ist aber vier- bis fünfmal größer als diese. Wir können also sagen, daß wir bei dem zugrunde gelegten einfachsten Modell einer Metalloberfläche (zwei einwertig positive Metallionen mit einem Abstand gleich dem kürzesten Atomabstand b), wahrscheinlich dadurch den Hauptfehler gemacht haben, daß wir in der Nähe dieser Ionen vorhandene negativen Ladungen, die die Austrittsarbeit verkleinern, nicht berücksichtigt haben. Diese Ladungen werden natürlich auch den Wert der Maximalkraft herabdrücken und mehr dem vorher extrapolatorisch gefundenen Werte nähern, so daß der Unterschied zwischen extrapolatorischer und modellmäßiger Berechnung der Maximalkraft dadurch kleiner, die Unsicherheit der Bestimmung geringer wird. Andererseits scheint mir die Tatsache, daß die Austrittsarbeit bei Annahme des primitivsten „Metallmodells" größenordnungsmäßig richtig und numerisch zu groß herauskommt, doch die Folgerung sehr nahezulegen, daß die Austrittsarbeit wirklich wesentlich durch die atomistische Struktur des Metalles, die Wechselenergie eines Leitungselektrons auf seine nächste Umgebung, bestimmt ist, und nicht durch eine aus kinetischen oder sonstigen Gründen eintretende Ordnung der positiv oder negativ geladenen Metallbestandteile (Metallionen und Elektronen) an der Oberfläche, derart, daß etwa an der natürlichen Oberfläche (auch bei $T = 0$) die äußerste Begrenzung des Metalles wesentlich von Elektronen gebildet wäre, denen dann etwas weiter nach innen eine Schicht gegenüberstände, in der die positiven Ladungen überwiegen. Eine solche „Doppelschichtwirkung" kann und wird natürlich vorhanden sein, aber sie bestimmt nach dem obigen nicht die Größenordnung der Austrittsarbeit und wir bleiben innerhalb des hier beanspruchten Annäherungsbereiches, wenn wir sie nicht besonders berücksichtigen.



was wir oben als ein „Herabbiegen des Randes“ bezeichneten. Die abgeänderte Form des Randes wird dabei einfach dadurch gewonnen, daß wir als Ordinate nicht mehr bloß die „innere“ Potentialfunktion Φ_i auftragen [die innerhalb der Bildkraftsphäre die durch (1) angegebene Form hat], sondern daß wir zu dieser Funktion noch die Potentialfunktion des äußeren Feldes, Φ_a, hinzuaddieren:

$$\Phi = \Phi_i + \Phi_a \tag{6}$$

Φ_a denken wir uns dabei zunächst einfach so bestimmt, als ob der Leiter auch in mikroskopischem Sinne homogen, strukturlos und scharf begrenzt wäre (Diskussion dieser Vernachlässigung weiter unten). Dann ist durch die geometrische Gestalt des Leiters und eines anderen, ihm gegenübergestellten Leiters, dem ein bestimmter Potentialunterschied gegen den ersten aufgeprägt wird, der Verlauf des Potentials Φ_a vollkommen gegeben; insbesondere läßt sich auch die äußere Feldstärke $\mathfrak{E}_a = -\frac{d\Phi_a}{dx}$ an der Oberfläche aus diesen Daten bestimmen. Nehmen wir noch weiter an, daß die (makroskopisch zu beobachtenden) Krümmungsradien der Oberfläche unseres Leiters groß sind gegen die „Breite des Randes“, d. h. die Dicke derjenigen Schicht, in der das innere Potential einen merklichen Gang aufweist (etwa 10^{-5} bis 10^{-4} cm), so können wir innerhalb dieser Schicht die Oberfläche vom makroskopischen Standpunkte als eben betrachten und setzen:

$$\Phi_a = x \cdot \frac{d\Phi_a}{dx} \tag{7}$$

$\left(-\frac{d\Phi_a}{dx}\right.$ ist dabei die in Richtung der wachsenden x auf die positive Einheitsladung wirkende Kraft. In den Fällen, die wir zu betrachten haben, ist stets eine auf die negativen Ladungen im Sinne der wachsenden x wirkende Kraft vorhanden, d. h. $-\frac{d\Phi_a}{dx}$ ist immer negativ, $\frac{d\Phi_a}{dx}$ ist immer positiv.$\left.\right)$

Die gesamte auf ein austretendes Elektron wirkende Kraft an der Oberfläche ergibt sich also aus der Potentialfunktion:

$$\Phi = \Phi_i + x\frac{d\Phi_a}{dx} \tag{8}$$

Denken wir uns diese Potentialfunktion wieder, wie in Fig. 2 bis 4, so aufgetragen, daß negative Werte nach oben gezeichnet werden, so bewirkt das (positive) Glied $x \cdot \frac{d\Phi_a}{dx}$ in der Tat einen Ab-

fall der Potentialfunktion nach außen, ein „Herabbiegen“ des natürlichen durch die Funktion Φ_i gegebenen „Randes“.

4. Erhöhung der thermischen Sättigungsströme durch starke Felder. Unter der Wirkung eines äußeren Feldes, das eben stark genug ist, die Raumladung aufzuheben, also in etwa 10^{-4} cm Abstand von der Oberfläche den äußeren Potentialgradienten Null hervorzurufen[1]), sende ein glühender Leiter den Sättigungsstrom s aus. Wie vergrößert sich dieser Sättigungsstrom, wenn starke äußere Felder angelegt werden?

Die Aufgabe ist in einer früheren Arbeit von mir („Über den Einfluß von Strukturwirkungen“ usw., a. a. O.) behandelt. Nachdem dort und Phys. ZS. **20**, 227—228, 1919 gezeigt ist, daß sowohl die Raumladungs- wie die Strukturwirkung der austretenden Elektronen innerhalb 10^{-4} cm Abstand von der Oberfläche, selbst bei verhältnismäßig starken Sättigungsströmen, zu vernachlässigen ist, kann der Ansatz (8) für das Gesamtpotential in der Nähe der Oberfläche hier benutzt werden. Man erhält dann, solange die äußere Kraft nicht den Maximalwert der „inneren Kraft“ erreicht, für die gesamte Potentialfunktion den in Fig. 2 b dargestellten Verlauf, d. h. man erhält einen Minimalwert des Potentials (in den Figuren als Maximum auftretend), der von dem Potentialwert im Innern des Leiters (auf dem „Boden“ unseres Napfes) weniger unterschieden ist als die gesamte natürliche Austrittsarbeit (die natürliche „Höhe des Randes“) beträgt. Die Berechnung beruht nun darauf, daß man mit Hilfe der für Φ_i angenommenen Gesetze diesen Minimalwert und seine Differenz gegen den der natürlichen Austrittsarbeit entsprechenden Potentialunterschied Δ berechnet, und dann unter der Annahme der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der aus der Oberfläche austretenden (den Rand „hinaufrollenden“) Elektronen die Erhöhung der austretenden Elektronenzahl bei der berechneten Verkleinerung der Austrittsarbeit („Herabbiegung des Randes“) bestimmt. Die Formeln sind für das Gebiet der Bildkraftsphäre ($x >$ etwa $2 . 10^{-7}$ cm) in der zitierten Arbeit über die Strukturwirkungen sowie in meinem Bericht über thermische Elektronenemission (Jahrb. d. Radioakt. **12**, 200—205, 1915) abgeleitet und sollen demnächst im Zusammenhang mit neuen Versuchen, die zurzeit im Gange sind, noch einmal diskutiert werden. Ich möchte deshalb hier von einer Wiedergabe absehen und mich nunmehr der Diskussion der Effekte zuwenden, die bei noch stärkeren

---

[1]) W. Schottky, Phys. ZS. **15**, 872, 1914.

äußeren Feldern, und besonders bei vollkommener „Herabbiegung des Randes“ (Fig. 2c) eintreten.

5. Die kalte Elektronenentladung. Elektronische Spitzenwirkung. Je stärker der Rand herabgebogen wird, desto näher rückt seine höchste Stelle an den Boden des Napfes heran. Die höchste Stelle (das Potentialminimum) ist dadurch gegeben, daß innere und äußere Kraft einander entgegengesetzt gleich sind:

$$-\frac{d\Phi_i}{dx} = \frac{d\Phi_a}{dx} \tag{9}$$

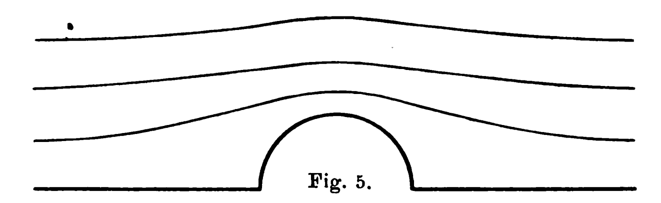
Erreicht $\frac{d\Phi_a}{dx}$ so hohe Werte, wie sie für $-\frac{d\Phi_i}{dx}$ an der inneren Grenze der Bildkraftsphäre ($x \gtrless$ etwa $2 \cdot 10^{-7}$ cm) vorkommen, so liegt das Potentialminimum ebenfalls an der inneren Grenze dieser Sphäre; z. B. ergibt sich für ein äußeres Feld von Millionen Volt pro Zentimeter die Entfernung $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ cm von der Oberfläche („Bericht“, S. 202), wobei die Erniedrigung der Austrittsarbeit etwa $^1/_8$ Volt beträgt.

Diese Betrachtung über den Ort des Potentialminimums ist sehr lehrreich, wenn man die Erscheinungen richtig beurteilen will, die bei solchen und höheren äußeren Feldstärken auftreten. Die Unsicherheit, die in der Voraussage der zu erwartenden Effekte auftritt, scheint hier nämlich nicht in erster Linie in unserer Unkenntnis des genauen Verlaufs der Funktion Φ_i in Abständen $x < 2 \cdot 10^{-7}$ cm von der Oberfläche begründet zu sein, sondern vor allem in der Unkenntnis des wahren äußeren Potentialgradienten in so minimalen Entfernungen von der Oberfläche („Bericht“, S. 202, 204).

Versucht man nämlich, eine Potentialfläche $\Phi_a =$ konst. in einer Entfernung von weniger als 10^{-6} cm, also unter $^1/_{50}$ Lichtwellenlänge, von der Oberfläche zu zeichnen, so merkt man sofort, daß hier ein bisher nicht berücksichtigter Umstand, nämlich die genaue Oberflächenbeschaffenheit des Leiters, eine Rolle spielen muß. Was man mit dem Mikroskop untersuchen kann, sind Unebenheiten von mehr als 10^{-5} cm Amplitude; eine Fläche, die im Mikroskop als vollkommen glatt erscheint, kann in der Größenordnung von 10^{-5} cm und erst recht in 10^{-7} und 10^{-8} cm Dimensionen die willkürlichsten und mannigfaltigsten Gebirge und Täler aufweisen. Ob es hier gelingen wird, durch Interferenzbeobachtungen noch in kleinere Größenordnungen einzudringen, oder aus der Entstehungsgeschichte der Oberflächen (reine Kristallflächen) genauere Aussagen über die Größenordnung ihrer Unebenheiten abzuleiten, oder gar wirklich glatte Flächen mit Unebenheiten von höchstens atomarer Größenordnung herzustellen,

das sind alles für unsere Fragen noch Zukunftsprobleme, wenn auch keinesfalls unwichtige. Vorläufig ist jedenfalls im wesentlichen mit der Oberflächenbeschaffenheit bearbeiteter (mikrokristallener) Metalle zu rechnen, mit Oberflächen gezogener Drähte, geschliffenen Spitzen, polierten Flächen usw. In allen diesen Fällen werden wir Unebenheiten mindestens von der Größenordnung 10^{-6} cm anzunehmen haben und daneben noch alle kleineren bis zu atomarer Größenordnung (10^{-8} cm). Was hat das für einen Einfluß auf die äußere Feldstärke $\frac{d\Phi_a}{d\nu}$ normal zu der Oberfläche? (ν = Abmessung in der normalen Richtung.)

Wir betrachten eine Oberfläche, die im übrigen vollkommen eben ist, jedoch an einer Stelle eine Erhöhung zeigt, die wir als einen Halbzylinder mit dem Krümmungsradius ϱ cm ansehen wollen[1]). In Fig. 5 sind die nächstbenachbarten Potentialflächen bis zur Entfernung von etwa 2 ϱ von der Oberfläche gezeichnet und man erkennt aus


Fig. 5.

der Figur sowie aus der Diskussion der in der Verstärkertheorie bekannten Gitterprobleme auch ohne genauere Rechnung, daß der Potentialgradient an der Kuppe der Erhöhung mehr als doppelt so groß sein muß als der Potentialgradient in den übrigen, glatten Teilen der Schicht. Ist nun auf dem Zylinder mit dem Radius ϱ nochmals eine zylindrische Erhöhung mit dem Radius $\frac{\varrho}{2}$ (Fig. 6 a), so können wir das in grober Annäherung[2]) wieder dem Falle Fig. 5 analog setzen, indem wir statt des Basiszylinders wieder eine Ebene annehmen (Fig. 6 b) und wir erhalten dann eine nochmalige Verdoppelung des Potentialgradienten. Kommen nun Unebenheiten aller Amplituden zwischen ϱ und ϱ_0 (Atomabstand) vor, so kann man diese Betrachtung so oft

[1]) Wir könnten auch eine Halbkugel betrachten, doch haben bei den oben erwähnten Bearbeitungsverfahren längliche Formen der Unebenheiten wohl größere Bedeutung. Übrigens gelten die obigen Betrachtungen für zweidimensionale Krümmungen in ganz ähnlicher Weise.

[2]) Der Potentialgradient wird dabei zu groß. Vorher hatten wir aber mit der Annahme der bloßen Verdoppelung (in Fig. 5) eine zu ungünstige Annahme gemacht. Die beiden Fehler werden sich ungefähr kompensieren.

(nämlich k mal) anwenden, bis man auf die kleinstmögliche Erhebung mit dem Krümmungsradius ϱ_0 kommt, also so oft, bis $\frac{\varrho}{2k} = \varrho_0$ ist. Daraus folgt

$$2k = \frac{\varrho}{\varrho_0}, \qquad k = \frac{\ln \frac{\varrho}{\varrho_0}}{\ln 2},$$

für $\frac{\varrho}{\varrho_0} = 100$ ($\varrho = 2 \cdot 10^{-6}$ cm) ergibt das $k = 6{,}7$, und wenn größere Unebenheiten (bis etwa $1\,\mu = 10^{-4}$ cm) vorhanden sind, $k = 12$. Man erkennt aus dieser Betrachtung, so ungenau sie ist, daß die genauere Art der Unebenheiten nicht besonders scharf in die Bestimmung

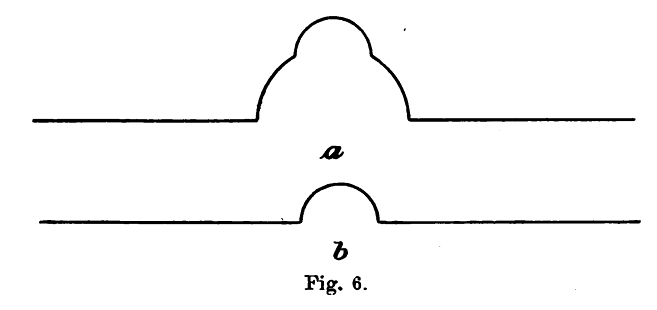


Fig. 6.

des maximalen äußeren Potentialgradienten unmittelbar an der Oberfläche des Leiters eingeht, und daß man bei Flächen, die keine sichtbaren Unebenheiten aufweisen, ungefähr damit wird rechnen können, daß die wahre Feldstärke an den exponiertesten Punkten einer Oberfläche ungefähr eine Zehnerpotenz größer ist als die aus der makroskopisch (d. h. eigentlich schon mit dem Mikroskop) untersuchten Oberflächengestalt folgende.

Verfolgen wir nun zunächst qualitativ den Übergang von schwachen äußeren Feldstärken, wo die hier diskutierten Unebenheiten zunächst noch keine Rolle spielen, zu immer größeren angelegten Feldern. Die höchste Erhebung des „herabgebogenen Randes" (Fig. 2 b), die Potentialschwelle, die die austretenden Elektronen überschreiten müssen, ist durch die Summe von Φ_i und Φ_a in dem Punkt gegeben, wo die beiden Felder $\frac{d\Phi_i}{dx}$ und $\frac{d\Phi_a}{dx}$ sich gerade aufheben. Für den Ort dieser Schwelle ist, wie wir oben sahen, der Wert von $\frac{d\Phi_a}{dx}$ in einiger Entfernung von der Oberfläche (bei Millionen Volt pro Zentimeter etwa in $2 \cdot 10^{-7}$ cm Abstand) maßgebend; für den Wert der

Potentialschwelle kommt sogar noch ein näher an der Oberfläche gemessener Potentialgradient in Frage, nämlich der Mittelwert von $\frac{d\Phi_a}{dx}$ zwischen dem Ort der Schwelle und der Oberfläche selbst. Je größer nun das angelegte Potential wird, desto näher rückt der Ort der Schwelle an die Oberfläche heran, desto mehr wird ausschließlich der Oberflächenwert des äußeren Potentialgradienten für den Schwellenwert von Bedeutung [1]). Mit immer größeren Faktoren ist demnach der aus der makroskopischen Untersuchung erschlossene Potentialgradient an der Oberfläche zu multiplizieren, damit man den mittleren Potentialgradienten zwischen Oberfläche und Schwelle an den exponiertesten Stellen erhält, und man sieht, wie von einem bestimmten angelegten Potential an nicht nur die bloße Steigerung des mittleren äußeren Feldes, sondern eine lokale Übersteigerung des mittleren Potentialgradienten, eine elektronische Spitzenwirkung, die Erscheinungen beherrschen muß („Bericht", S. 204).

Gehen wir nun, ohne uns mit den Zwischenstufen aufzuhalten, gleich zur Diskussion der „kalten Elektronenentladung" über. Die kalte Elektronenladung ist nach unseren Anschauungen dadurch charakterisiert, daß die Austrittsarbeit ganz oder bis auf einen gegen den „natürlichen" Wert kleinen Rest [2]) durch äußere Felder überwunden ist, und das ist dann erreicht, wenn die äußere Feldstärke in die Größenordnung der maximalen inneren Feldstärke $\mathfrak{E}_m$ kommt. Für $\mathfrak{E}_m$ hatten wir (vgl. die Tabelle am Schluß dieses Abschnittes) für Wolfram 140 bis 610 Millionen Volt pro Zentimeter gefunden, für Natrium 28 bis 310 Millionen Volt. Wir erwarten, daß eine kalte Elektronenladung eintritt, wenn das äußere Feld an exponierten Teilen der Oberfläche diesen Wert erreicht hat, d. h. nach den vorangehenden Betrachtungen, wenn der mittlere Potentialgradient an der Oberfläche einen etwa zehnmal kleineren Wert erreicht. Also für Wolfram bei mittleren Potentialgradienten von etwa $3 . 10^7$ Volt pro Zentimeter an der Oberfläche, bei Natrium von etwa dreimal kleineren Werten an.

[1]) Ein weiterer Effekt, der die Potentialschwelle herabsetzt, ist der Einfluß der Unebenheiten auf den Wert des Bildpotentials Φ_i, das ja nach Debye von der Krümmung der Oberfläche abhängt. (P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.)

[2]) Sollen Ströme von der Dichte der gewöhnlichen Glühelektronenströme übergehen, so muß sich dieser „kleine Rest" zu dem Gesamtwert der Austrittsarbeit ebenso verhalten wie die kinetische Energie der Elektronen bei Zimmertemperatur zu ihren kinetischen Energien bei den gewöhnlichen Glühtemperaturen (es handelt sich um etwa 12 bis 25 Proz.). Das ist vielleicht die etwas genauere Formulierung einer von Herrn Lilienfeld (nächste Anmerkung) aus den Beobachtungen gezogenen Folgerung, daß „der Einfluß der Temperaturbewegung gering sein muß, gegenüber demjenigen des anliegenden starken Feldes".

Wenn wir die von Herrn Lilienfeld an stark gekrümmten Elektroden (Krümmungsradius etwa 10 μ) bei hohen Spannungen (2 bis $4 \cdot 10^4$ Volt) im hohen Vakuum gemachten Beobachtungen über den Elektronenaustritt bei Zimmertemperatur mit diesen theoretischen Voraussagen vergleichen, so stellen wir zunächst fest, daß ein Unterschied zwischen Metallen mit großen und kleinen Atomabständen tatsächlich in dem berechneten Sinne und der berechneten Größenordnung gefunden worden ist (Vergleich von Wolfram und Natrium, in dem Vortrag Lilienfelds auf der Naturforscherversammlung in Leipzig, 1922; Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922). Ferner wird die nach der Theorie zu erwartende elektronische Spitzenwirkung sowohl durch das Aussehen des Anodenbrennflecks als durch direkte Aufnahmen der Kathode einwandfrei bezeugt; man stellt fest, daß die Entladung punktförmig ist und sehr rasch auf der Kathode hin und her springt[1]). Daß es sich bei dieser elektronischen Spitzenwirkung nur um eine endliche Anzahl von Punkten und nicht, entsprechend den feinsten Unebenheiten, um ein sehr dicht verteiltes Netz handelt, kann man übrigens auch sehr leicht aus unseren Betrachtungen verstehen. Jede Unebenheit von doppelter Größenordnung bewirkt, wie wir sahen, eine Verdoppelung des Potentialgradienten an der Oberfläche; wenn nun die feineren Unebenheiten sich gleichmäßig verteilen, so müssen die größten Potentialgradienten doch schließlich an den gröbsten Unebenheiten auftreten, und diese sind natürlich verhältnismäßig sparsam verteilt. (Auch für das Wandern der Entladung von einer solchen Spitze zur anderen lassen sich Erklärungen finden. Vgl. das weiter unten über das „Mikrophonsausen“ Gesagte.)

Im übrigen wird jedoch der Effekt unter den von Herrn Lilienfeld gewählten Versuchsbedingungen, wo Ströme von der Größenordnung vieler Milliampere übergehen, so komplex, daß ein direkter Vergleich mit den theoretischen Voraussagen schwierig erscheint. Bei dem benutzten Krümmungsradius für die Kathode und bei dem Abstand von einigen Zentimetern zwischen der (flachen) Anode und der Kathode wäre das mittlere elektrostatische Feld an der Oberfläche der Spitze, falls es durch den Stromübergang nicht beeinflußt würde, von der Größenordnung 10^7 Volt pro Zentimeter[2]), also in der richtigen

---

[1]) Dieses zeitliche Wandern wurde im M.-Laboratorium des Wernerwerks durch verschieden lang exponierte Aufnahmen des Anodenbrennfleckes festgestellt. Es zeigte sich dabei, daß bei längerer Exposition die Zahl der Entladungspunkte stark zunahm, daß aber selbst bei den kürzesten Belichtungsarten immer schon eine ganze Anzahl von Entladungspunkten festzustellen war.

[2]) Diese Angabe ist genau richtig für den Fall, daß eine Spitze, die die Form eines Paraboloids und im Scheitel einen Krümmungsradius von 10 μ besitzt,

Größenordnung, wenn auch vielleicht etwas zu klein. Nun kann aber das Feld sehr wahrscheinlich bei diesen Stromstärken nicht mehr elektrostatisch berechnet werden, wenigstens dann nicht, wenn (wie es das Experiment zu zeigen scheint) die vermutete ungeheuer starke Konzentration des Stromes auf das Bereich submikroskopischer Spitzen in Wirklichkeit vorliegt. Es sieht so aus, als ob das Feld an der wirksamen Mikrospitze durch die herausspritzenden Elektronen stark herabgedrückt werden müßte, so daß es dann doch erheblich unter die verlangte Größenordnung sinken würde.

Man möchte nun zunächst vermuten, daß die Zahl der weiter nachgelieferten Elektronen durch die Raumladung begrenzt wäre und daß also bei Spannungen von der genannten Größenordnung nur ein schwacher Strom fließen würde, der bei weiterer Steigerung der Spannung dann stetig anwachsen würde. Das scheint jedoch, soviel sich aus den Angaben von Herrn Lilienfeld ersehen läßt, nicht der Fall zu sein. Es scheint vielmehr bei Steigerung der Spannung von kleinen Werten an die Entladung sehr plötzlich mit bestimmten, endlichen Werten einzusetzen, so daß man nicht die Raumladung mit ihrem $V^{3/2}$-Gesetz als begrenzende Ursache des Stromes annehmen kann. Im Gegenteil scheint das Einsetzen der Entladung die Entladungsstromstärke selbst zu begünstigen, so daß sogleich ein gewisser endlicher Wert des Entladungsstromes erreicht wird. Ich möchte das, im Zusammenhang mit den Angaben über einen besonders starken Kathodenfall, die Herr Lilienfeld macht[1]), und im Zusammenhang mit dem beobachteten Anwachsen der auf die Kathode wirkenden pondermotorischen Kraft beim Einsetzen der Entladung, mit allem Vorbehalt deuten als eine Mitwirkung positiver Ionen bei der Entladung, die sofort erklären würde, weshalb die Entladung (wenn sie einmal eingesetzt hat) schon bei etwas kleineren rein elektrostatischen (raumladungsfreien) Feldern als berechnet, aufrecht erhalten werden kann, und weshalb sie, unter dem Einfluß irgend eines auslösenden Ionisierungsvorganges, gleich mit endlicher Stromstärke einsetzt. In der hohen Entgasung des Entladungsraumes und in dem Fehlen eines merklichen Glüheffekts an der Kathode würde ich dabei noch keinen prinzipiellen Einwand gegen die geäußerte Vermutung sehen; denn wenn das Feld, wie Herr Lilienfeld annimmt, im mittleren Gebiet

---

einem anderen Paraboloid, dessen Scheitel 2 mm entfernt ist, und das einen Krümmungsradius von 4 mm besitzt, bei einem Spannungsunterschied von 30000 Volt im ladungsfreien Raum gegenübersteht. Mit diesen Annahmen sind jedenfalls die wirklichen Verhältnisse denkbar gut approximiert.

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **2**, 13—17, 1921.

zwischen Kathode und Anode sehr schwach ist, so werden sich die ganzen dort gebildeten Ionen mit geringer Geschwindigkeit nach der (sehr kleinen) Kathode hin begeben und dort, selbst bei geringer Konzentration im Gasraum, infolge der starken Zusammendrängung und ihrer kleinen Geschwindigkeit eine starke positive Raumladung und einen starken Kathodenfall bewirken können. Die geringe Geschwindigkeit bis unmittelbar an die Kathode heran scheint mir auch die geforderte starke Raumladungswirkung zu ermöglichen, ohne daß dabei Ionenströme von einer Größenordnung, die die Kathode merklich erwärmen würden, vorausgesetzt werden müssen.

Schließlich glaube ich, daß für die Mitwirkung von Gasresten und insbesondere für die Zusammendrängung positiver Ionen an der Kathode noch ein anderer von Herrn Lilienfeld beobachteter Effekt sprechen würde, der nach allem, was wir sonst über die Größenordnung der Oberflächenfelder und die Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen unmittelbar an der Grenzfläche des Metalles wissen, kaum zu deuten ist: die von Herrn Lilienfeld beobachtete weiche Röntgenstrahlung an der Kathode (vgl. den Leipziger Vortrag, Phys. ZS. **23**, 506—511, 1922 und die Diskussion dazu). Wenn man ohne Widerspruch mit den noch ausstehenden genaueren Frequenzmessungen annehmen könnte, daß diese Strahlung einfach durch Stoß der austretenden Elektronen auf die vor der Kathode zusammengedrängten Ionen entsteht, so wäre man allen Schwierigkeiten der Deutung dieses bisher doch noch recht schwer verständlichen Phänomens aus dem Wege gegangen.

Indem ich also den Effekt der „Autoelektronenentladung“ in der jetzt vorliegenden Form doch als einen ziemlich komplexen Vorgang charakterisieren möchte, bei dem zwar die erwartete vollständige Aufhebung der Austrittsarbeit in gewissen Punkten der Oberfläche verwirklicht ist, jedoch unter so komplizierten Entladungsbedingungen, daß eine Prüfung der Theorie vorläufig noch nicht gut möglich ist, möchte ich bei der Gelegenheit noch darauf hinweisen, daß ich den einfachen Effekt der „kalten Elektronenentladung“ im Hochvakuum in seinen Grundzügen schon 1915 besprochen habe („Bericht“ im Jahrb. d. Radioakt. **12**, 203, 204, 1915); ein Versuch, den ich in dieser Richtung im Jahre 1916 in der Röntgenabteilung des Wernerwerks machen ließ, mußte allerdings wegen dringenderer Aufgaben abgebrochen werden.

Zum Schluß möge noch in einer kleinen Tabelle (Tabelle 1) kurz zusammengestellt werden, was in den bisherigen Abschnitten über die vermutlichen maximalen Kräfte, die auf ein austretendes Elektron wirken

und die zu ihrer Aufhebung nötigen äußeren Feldstärken gesagt ist. In der Tabelle bedeutet $\mathfrak{E}_{m_1}$ die aus der Austrittsarbeit gemäß dem in Fig. 4 angenommenen Potentialverlauf berechnete maximale Kraft (in Volt/cm), $\mathfrak{E}_{m_2}$, die aus dem kleinsten Atomabstand b „modellmäßig“ berechnete Maximalkraft, die hier unter Umgehung der ungefähren Beziehung zwischen x_0 und b direkt aus b berechnet ist; in der dritten Zeile steht ein Mittelwert zwischen diesen beiden Größen (und zwar wegen der großen Verschiedenheit beider Größen der geometrische Mittelwert) als zurzeit wahrscheinlichstes Maß der wirklichen Maximalkraft, in der letzten Zeile stehen endlich die wegen der ultramikroskopischen Unebenheiten der Oberfläche etwa zehnmal kleiner angesetzten mittleren äußeren Feldstärken an der Oberfläche, die zu diesen wahrscheinlichsten Maximalkräften gehören. Die vorgesetzten Faktoren bezeichnen hier die vermutliche Genauigkeit der Angaben, wie sie aus der Diskrepanz von $\mathfrak{E}_{m_1}$ und $\mathfrak{E}_{m_2}$ gefolgert wird.

Tabelle 1.

	Wolfram	Natrium
$\mathfrak{E}_{m_1} = \frac{300\,\varepsilon}{4\,x_0^2} = 6{,}97 . 10^6\,W^2$ . . .	$1{,}4 . 10^8$	$2{,}8 . 10^7$
$\mathfrak{E}_{m_2} = \frac{300 . 3{,}1\,\varepsilon}{b^2} = \frac{4{,}4 . 10^{-9}}{b^2}$ . .	$6{,}4 . 10^8$	$3{,}2 . 10^8$
$\sqrt{\mathfrak{E}_{m_1} \mathfrak{E}_{m_2}}$	$2{,}8 . 10^8$	$9 . 10^7$
$\overline{\mathfrak{E}}_a$ ber.	$^1/_2$ bis $2 . 2{,}8 . 10^7$	$^1/_3$ bis $3 . 9 . 10^6$

6. Elektronenübergang bei kurzen Trennungsstrecken. Bei der Größenordnung des von F. Rother bei seinen Versuchen benutzten Elektrodenabstandes [in einer früheren Arbeit [1]) $2 . 10^{-6} - 2{,}8 . 10^{-5}$ cm, neuerdings [2]) etwa $2 - 5 . 10^{-5}$ cm], ebenso bei den Versuchen von G. Hoffmann [3]) (Elektrodenabstand etwa $4 . 10^{-5}$ cm) liegt die Oberfläche des einen Metalles innerhalb der Bildkraftsphäre (Fig. 3) des anderen Metalles B und umgekehrt, aber immerhin so weit entfernt, daß das Bildkraftfeld des Metalles A an der Oberfläche von B maximal den Betrag von $\frac{300\,\Phi\,\varepsilon}{4 x^2} = 9000$ Volt pro Zentimeter, und für die später benutzten Abstände von etwa $0{,}3\,\mu = 3 . 10^{-5}$ cm sogar nur den Betrag von 160 Volt pro Zentimeter hat. Diese Feldstärken

1) F. Rother, Ann. d. Phys. **44**, 2238, 1914.
2) Leipziger Vortrag, Phys. ZS. **23**, 423—427, 1922.
3) ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921.

sind gegen die für den kalten Elektronenaustritt notwendigen mittleren Feldstärken von etwa 10^7 Volt/cm verschwindend klein, und wir können sie daher vernachlässigen[1]); die Rotherschen und Hoffmannschen Versuche würden damit, wenn unsere Betrachtungsweise richtig ist, in ihren Bedingungen prinzipiell identisch mit den Versuchen bei größeren Entfernungen und höheren Spannungen, wenigstens wenn in beiden Fällen in vollkommenem Vakuum und mit schwachen Strömen gearbeitet würde.

Die Herabsetzung der Entfernung bietet, vom Standpunkt einer Prüfung der Elektronenaustrittsvorgänge unter möglichst übersichtlichen Verhältnissen, gegenüber der Lilienfeldschen Anordnung den Vorteil, daß mit bedeutend kleineren Spannungen (1 bis 200 Volt) und demnach auch, ohne allzu große Gefährdung der Instrumente, mit weit geringeren Strömen und empfindlichen Strommessern gearbeitet werden kann. Die Raumladungserscheinungen treten wegen der Verkürzung des Abstandes und der kleineren Stromdichte zurück, die Gefahr einer ungewollten Mitwirkung positiver Gasionen wird geringer. Dagegen treten neben den Schwierigkeiten in der Messung des Kontaktabstandes, die durch einen großen Aufwand an sorgfältiger Arbeit von Seiten der genannten Forscher wohl einigermaßen überwunden worden sind, zwei besondere neue Schwierigkeiten auf, die bisher die Erzielung eindeutiger Resultate außerordentlich erschwert haben. Einerseits handelt es sich um die Wirkung halbleitender Fremdschichten auf den untersuchten Metalloberflächen, die nach Versuchen von Rohmann (Phys. ZS. **21**, 701, 1920) die Dicke von 10^{-6} — 10^{-5} cm haben und vermutlich aus kondensiertem Wasserdampf bestehen, da bei Annäherung zweier Leiter bis zu diesen Entfernungen eine galvanische Potentialdifferenz zwischen den Metallen auftritt, die gleich der in wässerigen Lösungen ist. Ob diese Schicht, die bei frisch zusammengesetzten Kontakten manchmal fehlte, und sich erst „nach einigem Stehen“ wieder ausbildete, in mäßigem Vakuum von selbst verschwindet, ist unsicher und nach den Erfahrungen, die man in der Glühlampentechnik gemacht hat (Notwendigkeit einer hohen Erwärmung bzw. eines Bombardements der Elektroden) eigentlich nicht anzunehmen, und so liegt jedenfalls, wie wir mit Rohmann und entgegen der Darstellung im „Bericht“ annehmen möchten, die Möglichkeit vor, daß die mit solchen Abständen angestellten früheren Versuche Rothers, die einen mit der Spannung linear anwachsenden

[1]) Ebenso ist dann natürlich der Effekt zweiter Ordnung zu vernachlässigen, der von der mehrfachen Spiegelung eines Elektrons an den gegenüberstehenden Metalloberflächen herrührt.



Stromübergang bei mittleren Potentialgradienten von 10^5—10^6 Volt/cm ergaben, durch derartige Oberflächenschichten gefälscht sind, obwohl auf 1/2 mm evakuiert wurde. Diese Versuche sollen deshalb nicht weiter diskutiert werden, sondern wir wollen uns hier auf die Versuche mit größeren Abständen ($> 10^{-5}$ cm) und etwas höheren Spannungen von Hoffmann und Rother beschränken und betreffs der kleineren Abstände die von Herrn Rother angekündigte Wiederholung seiner Versuche unter besseren Entgasungsbedingungen abwarten.

Auch bei etwas größeren Abständen tritt jedoch gegenüber der Lilienfeldschen Anordnung, wo mit sehr verschiedenen Potentialgradienten an Kathode und Anode gearbeitet wurde, bei den Versuchen mit ungefähr symmetrischen Elektroden eine besondere Gefahr auf, die von G. Hoffmann erkannt wurde. Als Resultat einer Menge von Nachwirkungsbeobachtungen bei stärkeren Stromdurchgängen und mikrophotographischer Untersuchung gebrauchter Kontakte stellt Hoffmann fest (a. a. O.): „Bei negativer Aufladung treten aus dem Atomgefüge die Elektronen aus, bei positiver Aufladung genügt eine weitere geringe Feldverstärkung, um auch Metallatome loszureißen". Setzen wir hier statt „Metallatome" „positive Metallionen" ein, so haben wir in dieser Beobachtung einerseits einen fundamental wichtigen Gegeneffekt zum „Elektronenzwangsaustritt" vor uns, der zu diesem in derselben Beziehung steht, wie die früher von mir diskutierte rein thermische Verdampfung positiver Metallionen zur Verdampfung der Elektronen[1]), und der, wenn wir unsere einfache Theorie auf ihn anwendeten, sogar bei denselben[2]) Grenzfeldstärken auftreten müßte, wie der Elektronenaustritt; andererseits erkennt man jedoch die experimentelle Schwierigkeit, die hierdurch bei Versuchen auftritt, wo die mittleren Feldstärken an beiden Elektroden gleich sind, und es ist sogar prinzipiell denkbar, daß unter diesen Bedingungen, wenn eine Kathode, die besonders schwer Elektronen abgibt, und eine Anode, die besonders leicht positive Ionen abgibt, einander gegenüberstehen, der Effekt des Elektronenaustritts überhaupt nicht beobachtet werden kann. Jedoch auch wenn die Verhältnisse nicht so extrem liegen, ist immer die Gefahr einer materiellen Veränderung der Anodenfläche, die Gefahr einer Brückenbildung oder der Bildung wenigstens starker „Atomhäufchen" auf der Kathode bei höheren Spannungen und Strömen vorhanden, und es dürften deshalb

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **21**, 529—532, 1919.

2) Über einen modellmäßigen Unterschied zwischen der Austrittsarbeit von lektronen und positiven Ionen vgl. den letzten Abschnitt dieser Abhandlung

eigentlich nur solche Versuche zur Diskussion herangezogen werden, bei denen beim Hinauf- und Hinuntergehen mit der Spannung immer die gleichen Stromwerte auftreten.

Diese Bedingung ist nun bei den Versuchen von G. Hoffmann noch keineswegs erfüllt, wenn auch durch diese Versuche eine gewisse Reproduzierbarkeit der Phänomene, ein mit zunehmender Spannung von einem bestimmten Schwellenwert an ungeheuer rasches Anwachsen des Entladungsstromes und eine Verschiedenheit der Ströme zwischen ungleichen Elektroden beim Wechsel der Feldrichtung sichergestellt wurde. Ob die von Hoffmann beobachtete Vergrößerung des Stromes nach etwas stärkeren Stromdurchgängen auf Transport von Materie von der Anode zur Kathode oder vielleicht auch zum Teil auf der Entfernung von Oberflächenschichten auf der Kathode beruht, läßt sich wohl nicht entscheiden.

Von besonderer Wichtigkeit und ein Anzeichen dafür, daß der untersuchte Effekt wenigstens dem Charakter nach der von uns gesuchte ist, ist die von Hoffmann festgestellte Tatsache, daß der übergehende Strom, soweit die Versuche reduzierbar waren, nur von dem Quotienten von Spannung und Abstand abhing (entgegen den früheren Feststellungen Rothers), und daß sich dieser Quotient bei den elektropositiven Metallen (z. B. im lichtelektrischen Sinne) als kleiner, bei den Schwermetallen als größer erwies. Hoffmann gibt als Gradienten der mittleren Feldstärke, bei denen ein merklicher Stromübergang einsetzt, die Werte an: Platiniridium $4{,}8 \cdot 10^6$ Volt/cm, Cu etwa $3{,}5 \cdot 10^6$, Al $3{,}4 \cdot 10^6$, Zn $2{,}7 \cdot 10^6$, Pb $2{,}2 \cdot 10^6$. Hoffmann bemerkt zu seinen Messungen: „Die kritische Feldstärke steigt mit wachsender Reinheit der Oberfläche. Insofern verdienen hohe Zahlen für die kritische Feldstärke besonderes Vertrauen.“

Von den neueren Messungen Rothers, die im höchsten erreichbaren Vakuum und mit der in der Hochvakuumtechnik üblichen Reinigung der Elektroden von Oberflächenschichten durchgeführt wurden, liegen zurziet nur sehr knappe Angaben vor. Danach erhielt Rother bei Platinelektroden einen Stromübergang von $5 \cdot 10^{-14}$ Amp. bei einem Kontaktabstand von $250\,\mu\mu$ ($2{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm) und einer Spannung von 190 Volt, also einem mittleren Potentialgradienten von $7{,}6 \cdot 10^6$ Volt/cm. Dieser Wert liegt in der Tat noch wesentlich höher als der von Hoffmann für Pt-Ir beobachtete.

Die Austrittsarbeit des reinen Platins liegt bei etwa 4 Volt, die von uns berechnete kritische Feldstärke wäre also etwa im Verhältnis $\frac{4^2}{4{,}5^2}$ = etwa $^4/_5$ kleiner wie bei Wolfram, also nach Tabelle 1, S. 83,

etwa $^1/_3$ bis $3 . 2{,}4 . 10^8$ Volt/cm; die notwendige mittlere Feldstärke läge also unter Berücksichtigung des Faktors $^1/_{10}$ [1]) zwischen $8 . 10^6$ und $7 . 10^7$ Volt/cm. Die beobachtete Grenzfeldstärke von $7{,}6 . 16^6$ Volt/cm liegt an der unteren Grenze dieses Bereiches und würde unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei dem außerordentlich kleinen beobachteten Strom nicht die ganze Austrittsarbeit aufgehoben zu sein braucht, sondern der Rand noch etwa $^1/_8$ seiner natürlichen Höhe behalten haben kann, in die von der groben Theorie gesteckten Grenzen hineinfallen. Mit dieser Feststellung wollen wir uns vorläufig begnügen und die Frage, ob in dem Ergebnis schon etwa deutliche Hinweise zur Verfeinerung der Theorie in einer bestimmten Richtung vorhanden sind, der Zukunft überlassen.

7. Über die Wirkungsweise der Kristalldetektoren. Es soll nunmehr versucht werden, die Bedingungen des Elektronenüberganges zwischen zwei leitenden Oberflächen, wenigstens nach der qualitativen Seite hin, zu noch kürzeren Abständen hin zu verfolgen und dabei im Gebiet atomarer Abstände zu Verhältnissen zu gelangen, die nach Ansicht des Verfassers bei der Gleichrichterwirkung gewisser Leiterkombinationen, insbesondere bei den Kristalldetektoren, eine Rolle spielen.

Wir haben, wenn wir wieder auf unsere bildliche Ausdrucksweise zurückgreifen, hier den Fall vor uns, daß zwei verschiedene „Elektronennäpfe“ so nahe aneinander stoßen, daß ihre Ränder sich nicht mehr selbständig ausbilden können, sondern ineinander fließen (Fig. 7). Es ergeben sich dabei sogleich verschiedene Fragen, von denen die wichtigsten sind:

1. Wie stehen die „Böden“ der beiden „Näpfe“ gegeneinander? (gleich hoch oder verschieden hoch?).
2. Nach welchem Gesetz fließt der Rand zusammen? (ungestörte Superposition zweier Funktionen, gegenseitige Beeinflussung usw.).

Die erste Frage ist innerhalb der Genauigkeit unseres Bildes sehr leicht zu beantworten. Das Niveau des Bodens im Innern jedes Leiters entspricht der freien Energie der Elektronen in diesen beiden Leitern (und zwar der „totalen“, nicht der „natürlichen“, vgl. Ann. d.

[1]) Auf den vermutlichen Charakter der Rotherschen und Hoffmannschen Entladung als elektronische Spitzenentladung habe ich schon aufmerksam gemacht (Phys. ZS. **23**, 427, 1922). Es ergeben sich daraus lokale Stromdichten, die wahrscheinlich selbst bei den schwächsten beobachteten Strömen in die Größenordnung von mA pro Quadratzentimeter fallen. Immerhin sind bei den benutzten Feldern die Raumladungswirkungen dabei noch zu vernachlässigen im Gegensatz zu den Lilienfeldschen Versuchen, wo viel höhere lokale Stromdichten an den Austrittsstellen auftreten.



Phys. 62, 113—155, 1920), und ist demnach im thermischen Gleichgewicht und ohne angelegtes Feld in beiden Leitern A und B gleich anzunehmen. Wird zwischen A und B, etwa mit Hilfe einer Batterie, eine galvanische Spannung angelegt und liegt der ganze Spannungsabfall im Stromkreise an der zu untersuchenden Übergangsstelle zwischen A und B, so erhalten die „Böden" der beiden Näpfe einfach einen Niveauunterschied, der dieser angelegten EMK entspricht.

Nun zur Frage nach dem Zusammenfließen der beiden Ränder. Da ist zunächst zu beachten, daß auch bei gleichem Niveau der Böden die Gestalt des zusammengeflossenen Randes (Fig. 7b) nicht nur von den inneren Feldern von A und B abhängt, sondern noch von einem äußeren Feld, das durch Ansammlung entgegengesetzter Ladungen an der Oberfläche von A und B hervorgerufen wird, und das dazu dient, den durch die inneren Felder bestimmten Potentialverlauf zwischen A und B so zu korrigieren, daß gerade der durch einen äußeren Kontakt von A und B oder durch Einschaltung einer Batterie zwischen A und B aufgeprägte Niveauunterschied zwischen den Böden von A und B herauskommt. (Auch bei direkter Berührung von A und B verschwinden diese Oberflächenladungen nicht, sondern dienen als Doppelschicht von atomarer Dicke dazu, den Unterschied der „natürlichen" freien Energien innerhalb der beiden Leiter auszugleichen, so daß die totale freie Energie in beiden Fällen gleich wird, vgl. die zitierte Annalenarbeit § 3. Ebenso ergibt sich leicht, daß bei genügend großen Zwischenräumen zwischen A und B und äußerer metallischer Verbindung zwischen beiden Leitern der durch die hier erwähnten freien Oberflächenladungen hervorgerufene Potentialunterschied im Temperaturgleichgewicht gleich dem Potentialunterschied zwischen den außerhalb der Nahewirkungssphäre liegenden Punkten an beiden Oberflächen, also gleich der Voltadifferenz im Vakuum ist.)

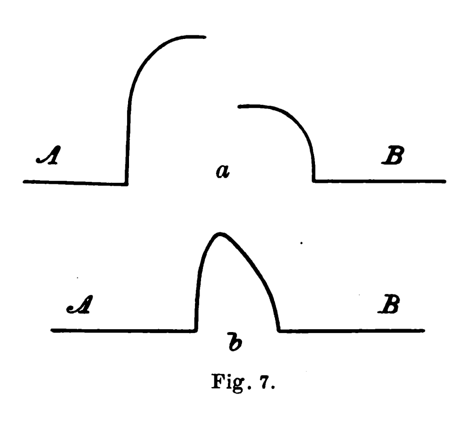


Fig. 7.

Unter Berücksichtigung dieses Zusatzfeldes ergibt sich nun die Konstruktion des Potentialverlaufs zwischen A und B, also die Aussage über die Form des zusammengeflossenen Randes, aus unseren Annahmen sehr einfach. Man erhält für einen Punkt, der x cm von der als eben angenommenen Oberfläche A entfernt ist (die Entfernung

BA sei etwa gleich d) das Potential relativ zu dem „Boden“ von A einfach aus der Gleichung:

$$\Phi = \Phi_{iA} + \Phi_{iB} + \alpha x, \qquad (10)$$

und α ist dabei so zu bestimmen, daß der Unterschied von Φ im Innern von A und im Innern von B gerade gleich dem aufgeprägten Niveauunterschied der Böden von A und B wird, d. h. bei direktem äußeren Kontakt $= 0$, bei Einschaltung einer Batterie gleich der EMK E dieser Batterie. Daraus folgt die Bedingung:

$$\Phi_{iA}(d) - \Phi_{iA}(0) + \Phi_{iB}(d) - \Phi_{iB}(0) - \alpha d = E \qquad (11)$$

woraus sich α berechnen läßt, wenn die Funktionen Φ_i bekannt sind.

Allerdings steckt in diesem einfachen Ansatz noch die Voraussetzung, daß die Annäherung der beiden Oberflächen aneinander außer der etwaigen Veränderung der Oberflächenladung keine Verschiebung geladener Teilchen in den beiden Oberflächen zur Folge hat, was sicher nicht richtig ist, weil sich bei einer Annäherung auf atomare Dimensionen sicher schon die lokalen Verteilungen der positiven und negativen Ladungen gegenseitig beeinflussen. Immerhin wird man mit der in (11) vorausgesetzten ungestörten Superposition der inneren Felder etwa mit der Genauigkeit rechnen können, wie man die Kraftwirkungen oder die Energie eines geladenen Atoms im festen Körper aus der Wirkung der unmittelbaren Nachbaratome unter Vernachlässigung der übernächsten Atomschicht berechnet.

Wir werden also annehmen dürfen, daß sich die wesentlichen Eigenschaften der beiden Einzelränder, größere oder kleinere Gesamthöhe, größere oder kleinere Steilheit, auch noch in der durch Gleichung (10) dargestellten Form des „zusammengeflossenen“ Randes wiederfinden, und wir wollen jetzt rein qualitativ verfolgen, was geschieht, wenn zwei Elektronennäpfe in konstanter kleiner Entfernung nebeneinander gestellt werden und der Boden des einen Napfes gegen den des anderen gehoben und gesenkt wird. Wir nehmen dabei an, daß A einen bedeutend höheren und steileren natürlichen Rand besitzt als B. Dann wird die unseren Voraussetzungen entsprechende Folge von Randformen etwa durch die Figurenfolge in Figur 8 dargestellt. Man sieht, daß bei genügend starken Potentialunterschieden E zwischen A und B sowohl dann, wenn A genügend negativ gegen B (in der Figur A höher als B, Fig. 8, I) ist, als wenn B genügend negativ gegen A ist (VII), ein Potentialverlauf zwischen A und B erreicht ist, wo keine Schwelle mehr existiert, wo also auch Elektronen mit beliebig kleiner thermischer Energie den Weg von einem Metall ins andere finden. In den Zwischenstufen sehen wir jedoch einen



charakteristischen Unterschied der beiden Fälle $A > B$ und $B > A$. In Kurve II ist wegen des sehr steilen Anstieges von Φ_{iA} in der Nähe von A noch eine Potentialschwelle vorhanden, die einem großen Teil der Elektronen den Übergang unmöglich macht, während in der entsprechenden Kurve VI wegen des bedeutend flacheren Verlaufs von Φ_{iB} in der Nähe von B kaum der Ansatz einer Potentialschwelle da ist. In den Zwischenstufen III bis V wird dann die Potentialschwelle immer höher, so daß bei gewöhnlichen Temperaturen in

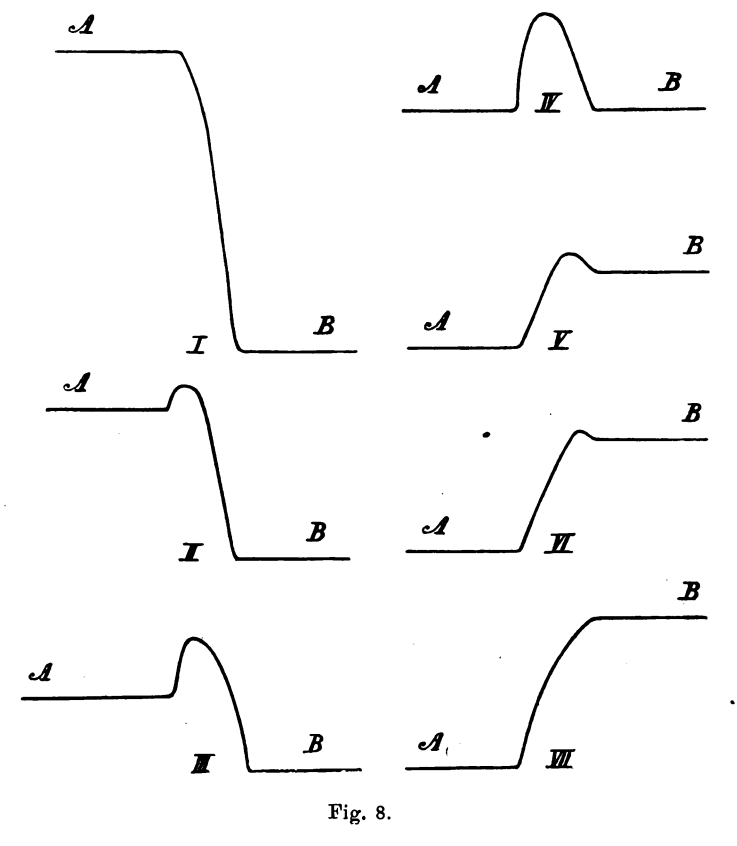


Fig. 8.

keiner Richtung mehr ein merklicher Stromübergang möglich ist. Tragen wir den aus diesem Potentialverlauf folgenden Stromverlauf in Abhängigkeit von dem Nieveauunterschied der „Böden“, also der angelegten EMK E auf (Fig. 9), so erhalten wir eine unsymmetrische Stromspannungskurve, indem ein Elektronenstrom von B nach A bereits bei viel kleineren Spannungen fließt als bei Umkehr der Spannung von A nach B.

Ändert man diese Kurve noch in der Weise ab, daß man als Abszisse nicht den Potentialunterschied zwischen dem Innern von A und B, sondern eine Klemmspannung V aufträgt, die außerdem noch einen Ohmschen Spannungsabfall $J.R$ in den Leitern A und B enthält, so wird der steil zur Vertikalen strebende Stromanstieg im I. und III. Quadranten dadurch unter einem bestimmten Winkel geneigt, und man erhält Fig. 10 als Beziehung zwischen Strom und Klemmspannung an den äußeren Enden eines Detektors. Mit dieser Kurve

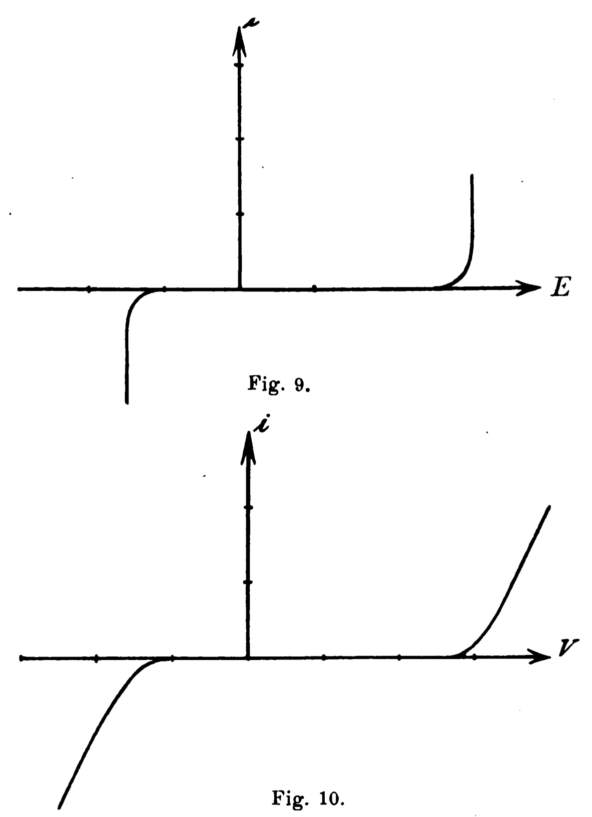


Fig. 9.

Fig. 10.

vergleiche man nun etwa die von M. J. Huizinga (Phys. ZS. 21, 91—97, 1920) wiedergegebenen Kurven an Kristalldetektoren, z. B. Kurve G, S. 94, mit Zinkit und Bornit als Komponenten (in Fig. 11 wiedergegeben). Die Übereinstimmung ist so weitgehend als möglich; ebenso entspricht die formelmäßige Darstellung, S. 95, und die Angabe, daß erst nach Überwindung einer „Polarisationsgegenkraft", die in beiden Richtungen verschieden sei, ein Strom einsetze, ganz dem Resultat unserer Theorie. Wenn man dazu nimmt die so häufig negativen

Ergebnisse der Versuche, die polarisierenden Wasserhäutchen und sonstigen polarisierbaren Schichten an den Kontaktstellen der Detektoren nachzuweisen oder durch Erhitzen im Vakuum zu vernichten, wenn man ferner die anscheinend völlig verzögerungslose Einstellung der Stromwerte bei wachsender Spannung berücksichtigt[1]), so wird man eine rein elektronische Erklärung dieser scheinbaren Polarisationsgegenkraft, die dieselbe Stromspannungsabhängigkeit ergibt, sicher in vielen Fällen ernstlich in Betracht zu ziehen haben.

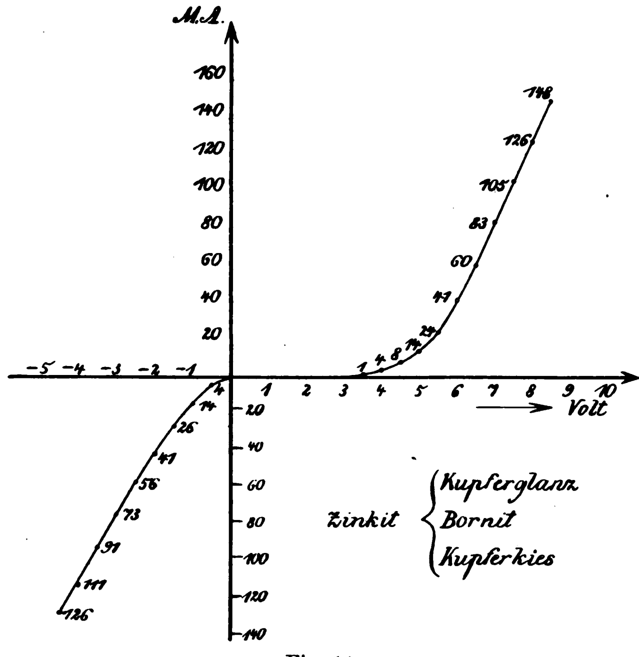


Fig. 11.

Ich verberge mir nicht, daß, wenn man diese Theorie durchführen will und wenn sich ihr Kern für einen bestimmten Typ von Detektoren als richtig erweist, der größte Teil noch zu tun bleibt; die stofflichen, die kristallographischen Eigenschaften, die Abhängigkeit vom Druck, von der Temperatur und der Vorgeschichte müssen in den skizzierten ganz rohen Rahmen einbezogen werden, Fälle mit zweifellos elektrolytischer Leitung in anhaftenden Oberflächenschichten müssen ausgeschieden werden[2]). Daß auch beim Elektronenübergang über atomare Trennungsschichten die Spitzenwirkung eine ent-

[1]) R. Ettenreich, Phys. ZS. 21, 208—214, 1920.
[2]) H. Rohmann, Über elektrische Kontakte II, Phys. ZS. 21, 699—703, 1920.

scheidende Rolle spielen muß, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden; wir kommen im nächsten Abschnitt darauf zurück.

8. Über die Wirkungsweise von Mikrophonkontakten. Läßt man die Potentialdifferenz zwischen zwei sich auf atomare Entfernung gegenüberstehenden Leiterflächen konstant, d. h. arbeitet man mit einer konstanten Niveaudifferenz der Böden unserer Elektronennäpfe, variiert jedoch die Entfernung, so wird ebenfalls die zwischen beiden Leitern anzunehmende Potentialschwelle, d. h. die höchste Erhebung des „zusammengeflossenen Randes beider Näpfe" variiert. Wir denken uns etwa in dem der Kurve III (Fig. 8) entsprechenden Falle den Abstand vergrößert und verkleinert. Wir erhalten dann eine neue Folge von Kurven, wo die Ausbildung der Potentialschwelle vom Wert Null an (ständiges Absinken zwischen *A* und *B*) bis zur merklich vollen Höhe des „natürlichen

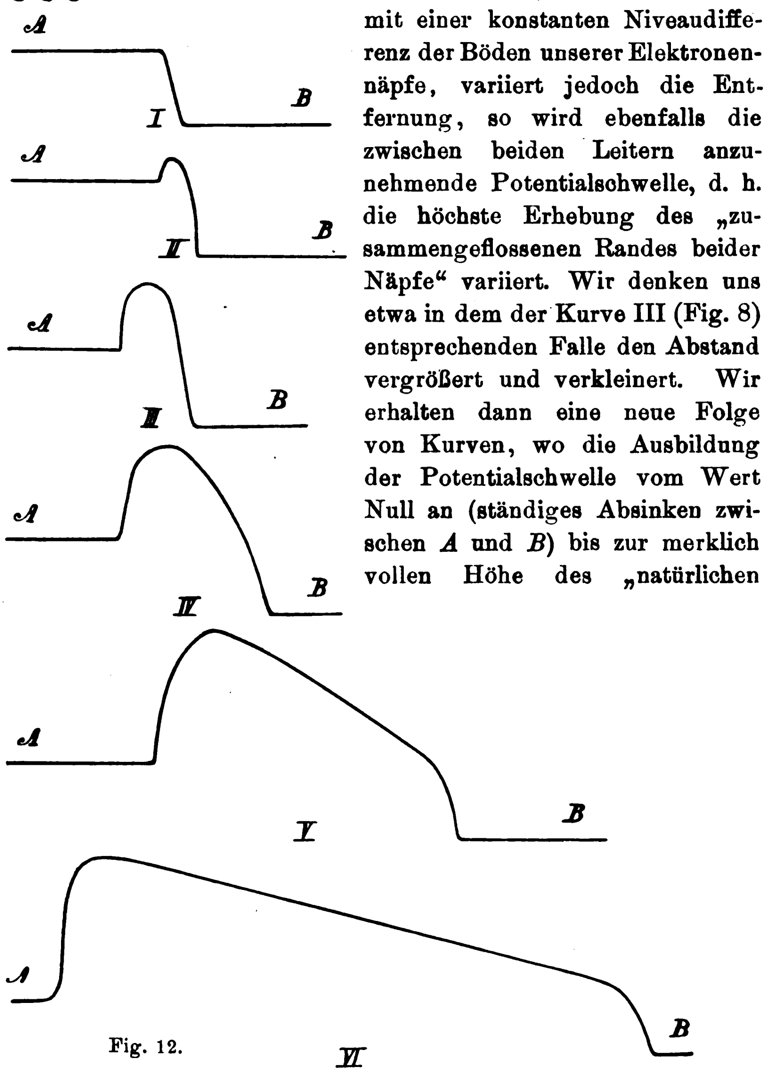


Fig. 12.

Randes" zu verfolgen ist (Fig. 12, I—VI). Die zu diesen Potentialschwellen gehörigen von *A* nach *B* übergehenden Elektronenströme werden wieder von der Temperatur der in den Leitern befindlichen

Elektronen abhängen; bei Zimmertemperatur wird die Überwindung einer Potentialschwelle, die ein merklicher Bruchteil der natürlichen ist, nicht möglich sein, und die Stromdistanzkurve muß den in Fig. 13 dargestellten Verlauf zeigen, d. h. der Strom muß von beliebig hohen Werten, die er unterhalb einer bestimmten Minimaldistanz annehmen kann, bei einem bestimmten Entfernungswert ungeheuer rasch abfallen und dann konstant auf Null bleiben.

Der kritische Wert dieses Abstandes muß wieder der Bedingung entsprechen, daß die an der Oberfläche von A herrschende fremde Feldstärke (hier zusammengesetzt aus der Wirkung von Φ_{iB} und $\alpha\, x$) in die Größenordnung von 10^8 Volt/cm fällt, was bei 1 Volt Spannungsdifferenz erst bei Größenordnungen von 10^{-8} cm, also bei fast völligem Kontakt eintreten würde. Natürlich brauchte ese Entfernung nicht für die ganze Leiteroberfläche, sondern nur für einzelne hervortretende Spitzen erreicht zu sein und es würde sich dann durch Zusammendrängung von Kraftlinien der geforderte Abstand noch etwas (wenn auch nicht in dem Maße wie bei größeren Abständen, wo Unebenheiten verschiedener Größenordnungen zusammenwirken) verkleinern. Jede derartige Stromübergangsstelle würde aber bei solchen schwachen Spannungen bei Veränderung des Abstandes um sicher weniger als 10^{-7} cm, also 1 $\mu\mu$ aus dem vollkommen leitenden in den vollkommen nichtleitenden Zustand übergehen, und es würden außerordentlich kleine Erschütterungen genügen, um gewisse wirksame Spitzen unwirksam zu machen oder umgekehrt.

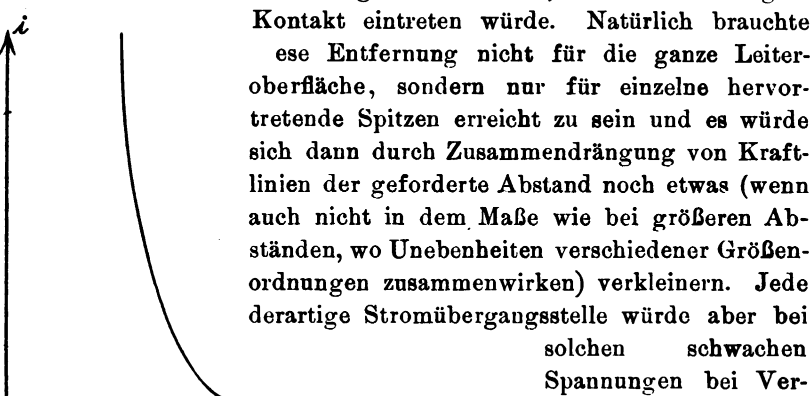
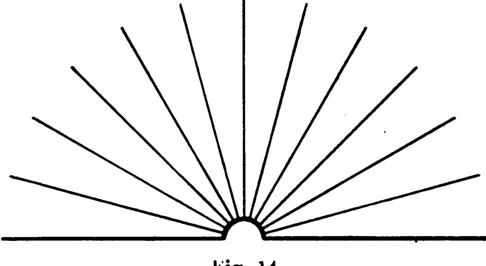


Fig. 13.

Die experimentellen Daten über die Variation des Stromes mit der Änderung des „Abstandes“ zwischen zwei leitenden Oberflächen bei so kleinen Spannungen und Entfernungen, wie wir sie hier annehmen, sind außerordentlich unsicher und vieldeutig. Eine verhältnismäßig günstige Grundlage für die theoretische Diskussion scheinen mir, abgesehen von den Untersuchungen R. Ettenreichs[1]) über das momentane Einsetzen derartiger Entladungen in Perioden von weniger als 10^{-7} sec., besonders die bekannten Untersuchungen von

[1]) Phys. ZS. **21**, 208—214, 1920.

H. Rohmann[1]) zu bieten, aus denen ebenfalls der elektronische Charakter der bei der Mikrophonwirkung in Betracht kommenden Entladung mit aller Deutlichkeit hervorgeht. Als erste wichtige Beobachtungstatsache möchten wir hier die herausgreifen, daß bei angelegten Spannungen von einigen Zehntel Volt zwischen zwei einander genäherten Metallen mit möglichst blankpolierten Oberflächen das Einsetzen und Aufhören eines galvanometrisch meßbaren Stromes innerhalb unmeßbar kleiner Verschiebungen ($< 10^{-7}$ cm) außerordentlich plötzlich vor sich geht; und auch mit dem Elektrometer ist es nicht möglich, hier Übergänge zu verfolgen. Wir möchten dieses Ergebnis so deuten, daß hier die erste Spitze des einen oder anderen Metalles sich der gegenüberstehenden Oberfläche auf weniger als 10^{-8} cm nähert. Eine Verschiebung von der Größenordnung 10^{-8} cm genügt bei diesen kleinen Spannungen, um den Übergang von einer verhältnismäßig hohen Potentialschwelle zwischen den Elektroden (Fig. 12, IV) zur Beseitigung dieser Schwelle (Fig. 12, II, I) hervorzurufen und damit den „Schichtwiderstand“ von ∞ auf 0 herabzusetzen. Es ist zu vermuten, daß dann als einzig wirksamer Übergangswiderstand nur noch der Widerstand innerhalb der Leiter selbst in Frage kommt[2]), der deshalb erhebliche Beträge annehmen wird, weil die Querabmessungen der sich so nahe berührenden Oberflächen zunächst nur einen oder einige Atomabstände betragen. Man kann dann in erster Näherung mit dem Übergangswiderstand u einer kleinen vollkommen leitenden Kugel in einem Halbmedium von endlicher Leitfähigkeit σ (Fig. 14) rechnen und hat hierbei den Radius dieser leitenden Kugel von der Größenordnung des Atomabstandes a anzunehmen. Dieser Übergangswiderstand wird dann


Fig. 14.

$$u = \frac{1}{2\pi a \sigma},$$

was mit $a = 2 \cdot 10^{-8}$, $\sigma = 10^5$ (Eisen, Platin) etwa 100 Ohm ergibt, während für Kohle ($\sigma = 0{,}25$) Widerstände von über 10^6 Ohm heraus-

[1]) Über elektrische Kontakte, Phys. ZS. **21**, 417—423 und 699—703, 1920.

[2]) Anm. b. d. Korrektur: Auf dieser Grundannahme basiert auch die Mikrophontheorie von R. Holm (ZS. f. techn. Phys. **3**, 290—294, 320—327, 349—357, 1922), die kurz vor bzw. während der Niederschrift der obigen Arbeit erschienen ist, die mir aber leider erst jetzt zur Kenntnis kam.

kommen [1]). Sind n derartige kleine Stellen an verschiedenen Punkten an der Leitung beteiligt, so sinkt der Widerstand auf den n-ten Teil; dasselbe wird erreicht, wenn der in Betracht kommende Oberflächenradius an einer einzelnen Übergangsstelle sich auf den n-fachen Betrag vergrößert, wobei jetzt allerdings die n^2-fache Zahl von Atomen in dem für die Überleitung maßgebenden Oberflächengebiet liegen würde.

Wenn man die von Rohmann beobachtete Änderung der Leitfähigkeit mit dem „Abstande" durch Vergrößerung von n in dem einen oder anderen Sinne (hauptsächlich wohl in dem ersten Sinne, vgl. w. u.) erklären würde, so wäre doch wohl eine ganze Reihe der beobachteten Tatsache zu deuten. Rohmann legt außer den sich schwach berührenden Metalloberflächen noch 200 Ohm in den Stromkreis und beobachtet, daß er bei einem Kontakt von Silber gegen Platin die „Abstände" [2]) nur etwa in dem fünften Teil des Bereiches zu verändern braucht, wie bei Kohle und Platin (nämlich etwa $10\,\mu\mu$ gegen etwa $55\,\mu\mu$; Rohmann I, Fig. 4 und 5). Würde man die Wirkung einer Verschiebung der Abstände im Sinne einer Vergrößerung von n deuten und annehmen, daß n mit zunehmender Verschiebung (Anpressung) verhältnismäßig rasch anwächst, so wäre dieser Unterschied auch quantitativ wohl zu verstehen. Denn bei Platin, das für den Übergangswiderstand Pt—Ag maßgebend ist (es kommt in beiden Fällen der Körper mit dem schlechteren Leitvermögen fast ausschließlich für den Übergangswiderstand in Frage), wäre schon etwa bei $n = 10$ der Übergangswiderstand klein gegen den äußeren Widerstand geworden, während bei Kohle etwa $n = 10^5$ nötig wäre. Wenn man die Annahme dazu nimmt, daß Leiter, die unter „natürlicher" Pressung aneinander liegen, immer mit einer wirksamen Übergangsfläche, die $n > 10$ entspricht, aneinander gedrückt werden [wohlgemerkt, nachdem etwaige anhaftende Gasschichten durch einmaligen Stromübergang bei etwas größerer Spannung (Kohärerwirkung) oder auf sonstige Weise beseitigt sind], so könnte man schon aus den hier angenommenen Verhältnissen verstehen, weshalb sich gute Leiter nicht für Mikrophonwirkungen eignen, bei denen äußere Widerstände von der Größenordnung 100 Ohm in Frage kommen.

---

1) Da die in Fig. 14 gezeichnete Kugel nicht vollkommen leitend ist, sondern ebenfalls aus dem beschränkt leitenden Material besteht, verdreifacht sich dieser Widerstand ungefähr noch und die Verschlechterung der Leitfähigkeit durch die starke Zusammendrängung der Stromlinien (Bridgman) kann ebenfalls noch einen Faktor ergeben. Die Größenordnung wird aber wohl durch die obige Rechnung getroffen.

2) Die Änderung der Abstände wird aus den Verschiebungen der Mikrometerschraube berechnet, die vermittels einer Übertragung auf die einander zu nähernden Leiter wirkt.



Von Rohmann wird eine Deutung der Beobachtungen durch Annahme der Veränderung der Größe der Berührungsflächen ebenfalls diskutiert, jedoch aus dem Grunde verworfen, weil Materialien mit großem Verschiebungsbereich (z. B. Kohle in der obigen Kombination Kohle-Platin), die als „harte" bezeichnet werden, wenn man sie mit solchen mit kleinem Verschiebungsbereich (Ag in der Kombination Ag-Pt) kombiniert, die „weich" genannt werden, nicht eine „weiche" Kombination geben, wie man es erwarten müßte, wenn es sich wirklich um mechanische Härte und Weichheit, d. h. um die Anschmiegungsfähigkeit der einen Elektrode an die andere handelte. Nach unseren Annahmen kommt aber die mechanische Härte, also die Variation von n mit der Verschiebung der Mikrometerschraube bei diesen Prozessen lange nicht so ausschlaggebend und bei verschiedenen Materialien verschieden in Frage, als vielmehr der Übergangswiderstand innerhalb der Leiter bei gegebenem n, und da ist es klar, daß das Material mit der schlechteren Leitfähigkeit, das nach unserer Erklärung dem größeren Verschiebungsbereich der Mikrometerschraube, also der größeren „Härte" entpricht, in jeder Kombination für den Stromdurchgang das ausschlaggebende sein muß. Außerdem kann man wohl sagen, daß die von Rohmann zur Erklärung der Erscheinungen versuchsweise hinzugezogene Annahme, daß sich auf einer oder beiden Metalloberflächen elastisch federnde leitende Härchen von submikroskopischen Dimensionen befinden, die in größerer und geringerer Zahl den Stromübergang vermitteln, schon nach unseren jetzigen Kenntnissen von der kristallographischen Struktur der Metalle wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die hier vorgetragene Theorie des Stromüberganges bei kleinen Spannungen und Abständen würde zu einigen Versuchen anregen bezüglich der Abhängigkeit der Rohmannschen Verschiebungsbereiche (von ihm als „Kontaktabstände" bezeichnet) von den in den äußeren Stromkreis gelegten Widerständen, von den angelegten Spannungen [1]), von der Leitfähigkeit der benutzten Materialien und von gewissen Kombinationszusammenhängen unter ihnen.

Zum Schluß noch ein Wort über das „Sausen" des Mikrophons bei Überlastung. Ich möchte hierin ganz dasselbe Wandern einer „elektrischen Spitzenladung" sehen, das bei den Lilienfeldschen Versuchen beobachtet wird, und das bei entsprechenden Stromstärken sicher auch bei den Rotherschen Versuchen auftreten würde. Wenn

[1]) Insbesondere wegen des Überganges zu dem Gebiet, wo der Anstieg des Stromüberganges an einer einzelnen (der ersten) Kontaktstelle innerhalb eines meßbaren Verschiebungsbereiches liegt; Stromanstieg entsprechend Fig. 11.

man sich aus unseren obigen Angaben über *n* vergegenwärtigt, auf welche minimalen Bereiche der Stromübergang unmittelbar an der Oberfläche beschränkt ist, wie also die ganze Joulesche Wärme des Stromüberganges wesentlich innerhalb einer Kugel oder Halbkugel von wenigen Atomdurchmessern Radius entwickelt wird, so wird man es wohl für natürlich halten, daß selbst bei kleinen Strömen und Spannungen (etwa 10^{-5} Amp. und 1 Volt, also 10^{-5} Watt) merkliche Veränderungen in den für die Entladung in Betracht kommenden Oberflächenteilen, sei es durch thermische Ausdehnung, sei es gar durch Schmelzen oder Verdampfen, vor sich gehen können. Thermische Ausdehnung würde die sich berührenden Oberflächen vergrößern, den Übergangswiderstand verkleinern, dadurch wieder die Wärmeentwicklung reduzieren und Kontraktion hervorrufen, demnach eine natürliche Quelle automatischer Oszillationen sein; Prozesse, bei denen Materie beweglich wird und unter thermischer oder elektrischer Anregung größere Ortswechsel vollzieht, würden zum Wandern der Entladung oder zum diskontinuierlichen Überspringen an andere Stellen führen können.

Weitere Bemerkungen über Schwellenwerte im Ansprechen des Mikrophons im Zusammenhang mit dem hier vertretenden Standpunkte des diskontinuierlichen Auftretens neuer Entladungsstellen bei Veränderung des Kontaktdruckes („treppenförmiger" Anstieg der Stromkurve) möchte ich mir vielleicht auf eine besondere kleine Notiz versparen.

9. Vergleich zwischen Mikrophon- und Detektorwirkung. Man wird fragen, inwiefern bei Kristalldetektoren im wesentlichen nur der Widerstand in der Übergangsschicht für den Stromdurchgang maßgebend sein soll, bei Mikrophonkontakten dagegen nach der hier vertretenen Auffassung, bei gegebener Pressung der Oberflächen gegeneinander nur der Übergangswiderstand im Innern der Leiter. Das wäre nicht zu verstehen, wenn es sich um die gleichen Materialien handelte, denn die Art des Kontaktes ist in beiden Fällen ziemlich dieselbe. In Wirklichkeit handelt es sich denn auch um typisch verschiedene Materialien, und es kommt zunächst darauf an, die Unterschiede der beiden Entladungsarten herauszufinden und zu begründen. Da die Leitfähigkeit der Kristalldetektoren von derselben Größenordnung ist wie bei Kohle, so kann es sich offenbar nicht darum handeln, daß der Widerstand der Zwischenschicht in beiden Fällen der gleiche und klein ist gegen den inneren Übergangswiderstand; vielmehr muß der Schichtwiderstand bei den Detektoren im Gegensatz zu den Mikrophonen als groß angenommen werden gegen den inneren Leitungswiderstand, auch wenn sich die Stromlinien in der geschilderten Weise an der Oberfläche zu ganz engen Bündeln zusammendrängen.

Würden wir hier mit unserem einfachen Bilde von „Näpfen" und „Rand" arbeiten und annehmen, daß die direkte Berührung (unter gewissem Kontaktdruck) zur Folge hat, daß die „Böden" zweier genäherter „Näpfe" direkt aneinander stoßen, so würden wir nur einen plötzlichen Abfall von dem einen zum anderen Niveau, aber nie eine Schwelle nach Art der Kurvenfolge in Fig. 12, und demnach auch nicht eine Stromspannungskurve nach Art der Fig. 13 erhalten können. Wohl aber wäre die Existenz einer solchen Schwelle und einer solchen Stromspannungskurve auch bei direkter Berührung, zu verstehen, wenn man, mindestens an einer der beiden Substanzen, die Existenz einer nichtleitenden Atom- oder Ionenschicht an der Oberfläche annehmen könnte, die die Wirkung haben würde, auch bei direkter Berührung einen Abstand von der geforderten Größe (Größenordnung eines Atomabstandes) zwischen den eigentlich leitenden Teilen der beiden Substanzen aufrecht zu erhalten.

Die Existenz einer solchen distanzwahrenden Schicht wird nun in der Tat durch typische Materialeigentümlichkeiten, die die Detektormaterialien gegenüber den Mikrophonmaterialien besitzen, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Es gibt zwei Arten von Detektoren: solche, die aus reinen Elementen, insbesondere unedlen Metallen, bestehen, und solche, die aus festen chemischen Verbindungen, insbesondere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, bestehen. Für die erste Gruppe ist insbesondere durch die umfangreichen Untersuchungen von Goddard[1]) der Nachweis geliefert worden, daß ihre Wirksamkeit als Detektoren aufhört, wenn sie mit reinen, im Vakuum hergestellten Oberflächen zur Verwendung kommen (z. B. Cu, Mg usw.), daß dagegen eine Gleichrichterwirkung und zwar innerhalb feststellbarer Zeiten einsetzt, wenn Sauerstoff oder ein anderes unedles Gas zugelassen wird. Goddard faßt seine Beobachtungen in dieser Richtung in den Worten zusammen: „Pure elements give little or no rectification against pure metals, unless oxygen (or an active gas) is present." Derartige Substanzen zeigen auch typische Kohärerwirkungen (Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von einmaligem stärkeren Stromdurchgang), die wohl einfach dadurch zu deuten sind, daß unter dem Einfluß einer stärkeren Wärmeentwicklung die distanzwahrenden Oberflächenschichten an den Übergangsstellen weggeschlagen und eine direkte metallische Berührung zustande gebracht wird.

Die zweite Klasse von Detektoren, PbS, TiO_2, MoS_2 usw. besteht schon an sich aus zwei ungleichen Komponenten, einer metallischen

---

[1]) R. H. Goddard, Phys. Rev. **34**, 423, 1912.



(und zwar sind es, wie man beachten möge, fast durchweg Metalle mit schwankender Valenz, wie Ti, Mn, Fe, Cu, Mb, Pb) und einer nichtmetallischen, zweiwertig negativen, wie Sauerstoff, Schwefel. Die einfachste Vorstellung, die man sich über die Wirkungsweise zweier solcher miteinander kombinierten Materialien machen könnte, wäre die, daß man die Atome oder Ionen der einen Art als „leitende", die der anderen als „nichtleitende" Komponente in diesen Stoffen annehmen würde und die Existenz einer distanzwahrenden Trennungsschicht dann für gewährleistet hielte, wenn beide Substanzen mit solchen Kristallflächen, in denen die nichtleitende Komponente die äußerste Begrenzung bildet, aneinandergepreßt werden. Aus dieser Hypothese würde sich u. a. die bekannte, stark wechselnde Empfindlichkeit der Kristalldetektoren bei verschiedener Art der Berührung als Nebenresultat ergeben.

Es kann nicht der Versuch gemacht werden, diese Andeutungen, die auf allgemeine chemisch-elektronische Fragen führen, hier weiter zu verfolgen. Ich mußte nur bis zu diesem Punkte gehen, um zu zeigen, daß die allgemeine Annahme: Existenz eines an der Oberfläche vorhandenen auf die Leitungselektronen wirkenden „inneren Feldes" von angebbarer Größenordnung und je nach dem Material wechselndem Betrage eine einheitliche Beurteilung einer großen Zahl ganz verschiedener Erscheinungen gestattet und selbst bei Betrachtungen in atomarer Größenordnung als erste Annäherung gelten kann. Und das ist auf einem solch komplizierten Gebiet, wie dem hier behandelten, wohl bei der schwankenden Beurteilung, die diese Dinge bisher gefunden haben, das wichtigste; jede weitere Annäherung wird dann, falls so der Hauptcharakter der Erscheinungen als gesichert gelten kann, tief in atomistische Probleme hineinführen.

10. Kritisches zu den Voraussetzungen. Zum Schluß seien noch einmal die wichtigsten eingeführten Voraussetzungen zusammengestellt und ein flüchtiger Versuch ihrer Beurteilung unternommen. Es handelt sich einerseits um den Ersatz der atomistisch-statistischen Behandlung eines aus einem Leiter austretenden Elektronenschwarmes durch die einfachen Annahmen eines örtlich in bestimmter Weise variierenden Potentials und der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen im Innern des Leiters; andererseits wurde sowohl im „natürlichen" Zustand wie bei Anlegung starker äußerer Felder die geometrische Grenze des Leiters als scharfer Rand der im Innern homogenen Potentialfunktion angenommen, so daß ein Eindringen des Feldes in mehr oder weniger tiefe Schichten des Leiter-

innern nicht berücksichtigt wurde. (Der Boden unseres Napfes war bis zum Rande vollkommen flach angenommen.)

Es werde zunächst die Voraussetzung des „scharfen Randes“ diskutiert, da sie die einfachere ist. Verschiedenartige Betrachtungen zeigen, daß diese Voraussetzung zwar falsch ist, aber nicht größenordnungsmäßig falsch. Bei dem „natürlichen“ Rand kann man z. B. die experimentellen Resultate über einatomige Metallschichten, oder allgemeiner die von Langmuir erhobenen Befunde über einatomige Absorptionsschichten beliebiger Stoffe an der Oberfläche homogener Körper heranziehen. Aus allen diesen Daten, wie auch aus dem, was sonst über die „Wirkungssphäre“ der Atome bekannt ist, geht hervor, daß in der zweitinneren Atomschicht eines homogenen Körpers im Groben schon der Zustand des Körperinnern herrschen muß. Und ein ähnliches Resultat läßt sich auch bei der Wirkung starker Felder auf einen Leiter, also bei Ansammlung relativ sehr großer freier Ladungen an der Metalloberfläche plausibel machen. Durch eine ganz elementare Rechnung läßt sich zeigen, daß eine Verdoppelung der Elektronenzahl in einer einzigen Atomschicht (also auf jedes Atom der äußersten Schicht ein Elektron mehr als im Normalzustand) bereits zu äußeren Feldstärken von der Größenordnung 10^9 Volt/cm führen würde, also mehr als überhaupt ohne völlige Aufhebung der Austrittsarbeit möglich ist. Die Gesamtmenge der an der Oberfläche eines Leiters anhäufbaren Ladungen ist also immer kleiner als die mit der Atomzahl einer Schicht multiplizierte Elementarladung. Über die Verteilung dieser überschüssigen Menge nach innen lassen sich allerdings nur Angaben machen, wenn man mindestens für den Gleichgewichtszustand die freie Energie der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Dichte angeben kann; dann könnte man statische Raumladungsprobleme im Metallinnern — um derartige Probleme handelt es sich hierbei — in Angriff nehmen. Benutzen wir jedoch — faute de mieux — für dieses Problem noch einmal — zum letzten Male — die Annahme der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen und einer Dichte, die mit der Atomdichte kommensurabel ist, so ergibt sich[1]) bei Zimmertemperaturen aus dem Raumladungsansatz (mit kontinuierlich verteilt gedachten Ladungen), daß ein Potentialgradient von 10^8 Volt/cm bei Zimmertemperatur innerhalb einer Schicht von $^1/_{100}$ Atomabstand Dicke auf eine kleinere Größenordnung abgesunken sein muß (bei höheren Temperaturen würden sich alle Längen proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur

[1]) Ähnliche Überlegungen finde ich bei J. J. Thomson, Äther und Materie.

vergrößern.) Alles in allem haben wir also verschiedene wichtige Anhaltspunkte für die Annahme, daß der „Rand" unseres Leiters zwar nicht vollkommen scharf ist, daß aber ein merklicher Anstieg nicht weiter als bis in die Entfernung eines Atomabstandes von der äußersten Atomschicht hineinreicht.

Die Korrekturen, die durch diese „Unschärfe des Randes" gegenüber unseren einfachsten Überlegungen bedingt sind, beziehen sich einerseits auf die „extrapolatorische" Bestimmung (Fig. 4, S. 70) der „maximalen Feldstärke" $\mathfrak{E}_m$, die auf ein austretendes Elektron wirkt; diese kann bei unserer einfachen Annahme des scharfen Randes etwas zu groß herauskommen, aber, wie eine nähere Überlegung zeigt, nicht mehr als zweimal zu groß. Ferner könnte die Berechnung des äußeren Feldes aus dem „wahren Abstand" der Oberfläche zweier Leiter und dem angelegten Potential etwas zu große Werte ergeben, da der „effektive Abstand" der betreffenden Ladungen gegen den „wahren" noch um zwei Atomabstände vergrößert sein kann. Das spielt aber praktisch gar keine Rolle, da eine Entfernungsbestimmung auf Bruchteile von 10^{-7} cm doch ohnehin auf keine Weise möglich zu sein scheint.

Wesentlich einschneidender und komplizierter ist die Frage, mit welcher Berechtigung die Annahme eines konstanten Potentials und einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen im Metallinnern heute noch als Grundlage für die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten irgend welcher Art herangezogen werden kann. Diese Annahme würde bei $T = 0$ das Verschwinden der Bewegung der Leitungselektronen bedeuten; in Wirklichkeit ist aber, wie sich aus verschiedenartigen Überlegungen mit einem hohen Grade von Evidenz ergibt, die kinetische Energie der Leitungselektronen von ungefähr derselben Größe wie die der betreffenden Valenzelektronen im freien Atome, d. h. von der Größenordnung der Austrittsarbeit der betreffenden Valenzelektronen vom gasförmigen Atom, das ist in Volt gemessen, der Ionisierungsspannung der freien Atome. Auf der anderen Seite fehlt, wie sich aus den spezifischen Wärmen der Metalle ergibt, die Zunahme der Energie der Leitungselektronen mit der Temperatur.

Beide Effekte sind mit Hilfe der klassischen Statistik unmöglich zu verstehen[1]). Wir werden wohl annehmen müssen, daß die Bahnen der Leitungselektronen im Metallinnern gequantelt sind, und daß

[1]) Der bekannte Ausweg, wenigstens den zweiten Effekt klassisch zu deuten, indem man die Anzahl der Leitungselektronen klein gegen die Anzahl der Atome annimmt, ist, wenigstens bei solchen Metallen, die Supraleitfähigkeit zeigen, wohl nicht mehr ernst zu nehmen.



weiter im Innern des Metalles der „erste Quantensprung" eines Leitungselektrons — wenn er überhaupt möglich ist — einen so hohen Energieunterschied bedeutet, daß bei gewöhnlichen Temperaturen und sicher bei Zimmertemperatur die Wärmeenergie noch nicht zum Erreichen höherer Quantenzustände der Leitungselektronen ausreicht.

Und trotzdem glaube ich, daß diese beiden anscheinend entgegengesetzten Annahmen: strenge, eindeutige Quantelung der Leitungselektronen innerhalb des Metallinnern, und Austritt aus der Metalloberfläche, „wie wenn im Innern Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung herrschte", nicht ganz unvereinbar miteinander sind. Für den Elektronenaustritt unter „natürlichen" Verhältnissen, bei höheren Temperaturen, kann man das vielleicht durch eine Analogie mit der Dissoziation eines einzelnen Wasserstoffatoms plausibel machen. Untersucht man statistisch ein „genügend oft wiederholtes", mit seinem Kern ruhendes Wasserstoffatom bei den gewöhnlichen Glühtemperaturen, so können auch nach der Quantenstatistik die Elektronen mit offenen Bahnen und die mit sehr weiten geschlossenen Bahnen mit einer relativen Häufigkeit auftreten, wie sie den klassischen Annahmen entspricht, und es müßte sicher möglich sein, die Zahl und Art der „austretenden" Elektronen auch in diesem Falle durch die Annahme einer (von der Temperatur weitgehend unabhängigen) „Austrittsarbeit" und der Annahme Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der statistisch zusammengefaßten Elektronen „innerhalb" des Wasserstoffatoms zu berechnen. Man würde dann allerdings wohl sehen, daß diese „Austrittsarbeit" nicht von der potentiellen, sondern von der Summe der potentiellen und kinetischen Energie, also von der Gesamtenergie abhängt, und wahrscheinlich auch von der genaueren Art der Quantenbedingungen in der Nachbarschaft des Atomkernes. Eine ähnlich komplexe Deutung wird dann wahrscheinlich wohl auch bei der genaueren Betrachtungsweise die „natürliche Austrittsarbeit" an der Oberfläche eines Metalles (oder eines anderen Leiters) finden müssen. Es ist dieses eine Aufgabe und eine Betrachtungsweise, die sich mit allgemeinen thermodynamischen Überlegungen berührt, wo statt der Richardsonschen Austrittsarbeit einfach und ganz allgemein die „freie Energie des Elektrons im Metall" anstelle der Austrittsarbeit in einer ganz ähnlichen „Verdampfungs"formel wie der Richardsonschen auftritt[1]).

[1]) Zu dieser „μ-Formel" für den Dampfdruck und Sättigungsstrom vgl. M. v. Laue, Die Entropiekonstante der Glühelektronen, Jahrb. f. Radioakt. und Elektronik **15**, 257—270, 1918; W. Schottky, Phys. ZS. **20**, 45 ff. u. 220—228, 1919, u. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 529—532, 1919. Ich möchte bei dieser Gelegenheit



Der Widerspruch mit dem Fehlen einer spezifischen Wärme der Elektronen löst sich dabei in der Weise, daß die Quantensprünge, die die Untersufen der „vollständigen Dissoziation“ darstellen, erstens wegen ihrer verhältnismäßig großen Energie ungeheuer selten sind, zweitens aber wahrscheinlich auch nur an der Oberfläche stattfinden[1]).

Dies alles gilt für die „natürliche Austrittsarbeit“. Wirken sehr starke äußere Felder, so möchte man zunächst annehmen, daß man dabei gewissermaßen in das „Quantengebiet der Atome“ hineingreift, und daß dann eine klassische Berechnungsart jede Bedeutung verliert. Eine genauere Überlegung dürfte jedoch, wie ich glaube, diese Annahme nicht bestätigen. Als einfachstes Modell können wir vielleicht wieder ein Wasserstoffatom nehmen, das sich in einem Felde von der Größenordnung 10^8 bis 10^9 Volt/cm, also unter der Wirkung eines abnorm hohen Starkeffekts befindet. In einem solchen Felde werden wahrscheinlich die geschlossenen Quantenbahnen des Elektrons derart verändert, daß für die Bahnen, die an die offenen grenzen, wieder eine energetisch dichte Folge von Quantenzuständen anzunehmen ist, so daß hier statistisch die Geschwindigkeiten in der Gegend der offenen Bahnen wieder nahezu klassisch verteilt sind.

Mit der statistischen Seite dieser Betrachtungen wären allerdings nur die Gleichgewichtsprobleme erfaßt (thermisches Gleichgewicht kann ja sehr wohl auch bei teilweise aufgehobener Austrittsarbeit herrschen), und es bleiben die Unterschiede gegen einseitig-geordnete (Strömungs)vorgänge noch zu diskutieren. Da jedoch die Feststellung der „dichten Quantenbahnen“ von der Statistik unabhängig gilt, können wir die Abweichungen von der Statistik quasi klassisch be-

---

im Einverständnis mit Herrn v. Laue entgegen der Darstellung von R. Seeliger in seiner „Elektronentheorie der Metalle“, Enz. d. Math. Wissensch., V **2**, Heft 5 (April 1922) feststellen, daß die Diskussion über „Elektronengas und Elektronenwolke“ zwischen Herrn v. Laue und mir, zum Teil in mündlicher Rücksprache, doch bis zur vollständigen Klärung durchgeführt ist, in dem Sinne, daß die Annahme einer Elektronenwolke mit den von Herrn v. Laue definierten Eigenschaften nur dann zulässig ist, wenn sich genügend kleine Teile dieser Wolke als ideales Gas auffassen lassen und umgekehrt. Die Gasvorstellung ist also in allen Fällen zulässig, wo die „Wolkenvorstellung“ zulässig ist und ist deshalb, da sie die weit einfachere ist, für manche Zwecke vorzuziehen. Die Grenzen, wann die Vorstellung eines idealen Gases unzulässig wird und durch nächste Annäherungen ersetzt werden muß, sind ebenfalls von Herrn v. Laue und mir in einheitlichem Sinne diskutiert (Phys. ZS. **20**, 227, 1919).

[1]) In diesem Zusammenhange drängt sich die Frage nach lichtelektrischen Absorptionsfrequenzen unterhalb der wirksamen Grenzfrequenz auf, sowie die Frage, ob im Innern des Metalles eine „lichtelektrische Auslösung von Leitungselektronen“ möglich ist, und in welche Zustände dabei die Elektronen geführt werden könnten.



trachten, und dann haben wir, wie wir wissen, solange angenähert statistische Verteilung (also Maxwellsche Austrittsgeschwindigkeiten), als die „nicht aufgehobene Austrittsarbeit" noch groß gegen die mittlere kinetische Energie der Elektronen von der betreffenden Temperatur, also groß gegen $^1/_{40}$ bis $^1/_6$ Volt ist. Es scheint mithin, als ob Gründe für die Annahme vorhanden wären, daß die klassische Betrachtungsweise noch bis zu sehr starken äußeren Eingriffen in die Atmosphäre an der Oberfläche der Metalle eine innere Berechtigung hat.

Zusammenfassung. 1. Es wird die alte Richardsonsche Vorstellung einer durch elektrostatische Oberflächenfelder bedingten Austrittsarbeit an der Oberfläche von Metallen, zusammen mit der Annahme des idealen Gaszustandes der Elektronen im Innern des Metalles zur Diskussion einer Reihe von Erscheinungen benutzt, die mit dem erzwungenen Austritt von Elektronen aus Metallen zusammenhängen.

2. Es werden über den genaueren Potentialverlauf dieser Oberflächenfelder Betrachtungen angestellt, die teils extrapolatorisch, teils modellmäßig zu Größenordnungen von 10^8 bis 19^9 Volt/cm für den Maximalwert der Oberflächenfeldstärke beim Durchgang eines Elektrons von dem Metallinnern nach außen führen. (Beziehung zwischen maximaler Feldstärke und Austrittsarbeit, Materialunterschiede.)

3. Es wird das Zusammenwirken des Oberflächenfeldes mit einer äußeren Feldstärke, die dadurch bedingte Verminderung der Austrittsarbeit und Erhöhung des Stromes diskutiert und der Übergang von der feldlosen Glühelektronenemission zur kalten Entladung bei sehr starken Feldern theoretisch hergestellt.

4. Es wird bei starken Feldern ($> 10^6$ Volt/cm) der Einfluß von submikroskopischen Unregelmäßigkeiten der Oberfläche (zwischen 10^{-8} und 10^{-5} cm) diskutiert und der Satz aufgestellt, daß die maximale Feldstärke an exponierten Punkten der Oberfläche etwa zehnmal größer anzusetzen ist, als die aus den mikroskopisch feststellbaren Dimensionen der Oberfläche berechnete.

5. Bei Diskussion der Lilienfeldschen Versuche (Autoelektronenentladung) wird auf eine mögliche Mitwirkung positiver Ionen bei der Entladung geschlossen und in diesem Zusammenhange auch die Frage der Kathodenröntgenstrahlung diskutiert.

6. Während bei den 1914 von F. Rother untersuchten „Elektronenübergang auf kurze Trennungsstrecken" mit H. Rohmann ein sekundärer Effekt durch schlechtleitende Oberflächenschichten angenommen wird, ist bei den neueren Untersuchungen G. Hoffmanns

und F. Rothers wohl das Bestehen eines reinen Effektes anzuerkennen, der jedoch durch „elektronische Spitzenwirkung“ einen besonderen Charakter erhält.

7. Die Wirkungsweise einer gewissen Klasse von Kristalldetektoren wird unter der Annahme verschieden großer und verschieden „steiler“ Austrittsarbeiten qualitativ diskutiert. Die aus den Annahmen folgende Stromspannungs(gleichrichter)kurve stimmt mit gewissen von Huizinga 1920 gemessenen Kurven überein.

8. Es wird aus den gemachten Annahmen und Größenordnungsbetrachtungen der Satz abgeleitet, daß bei Spannungsdifferenzen von der Größenordnung 1 Volt der Übergang von vollständiger Nichtleitung zu vollständiger Leitung zweier einander genäherter Leiteroberflächen auf unmeßbar kurze Distanzen ($\sim 10^{-8}$ cm) erfolgt. Von diesem durch Versuche Rohmanns experimentell bestätigten Resultat aus und im Zusammenhange mit der Spitzentheorie wird eine Theorie der Mikrophonwirkung diskutiert, die den jeweils wirksamen Mikrophonwiderstand allein durch den Übergangswiderstand im Innern der beiden Leiter in der unmittelbaren Umgebung der (submikroskopisch kleinen) Kontaktstellen bedingt ansieht. Es ergibt sich „pro Kontaktstelle“ ein Übergangswiderstand für Kohle von der Größenordnung 10^7 Ohm, für Platin von der Größenordnung 10^8 Ohm, wodurch im Zusammenhange mit einer plausiblen Annahme über die Zahl der Kontaktstellen allein schon die Ungeeignetheit guter Leiter für Mikrophonzwecke gefolgert wird.

9. Der Unterschied zwischen Detektorwirkung und Mikrophonwirkung wird genauer diskutiert und die Existenz einer „distanzwahrenden“ atomaren nichtleitenden Schicht als Vorbedingung für Detektorwirkung angenommen.

10. Die Voraussetzungen der ganzen Theorie (vgl. unter 1) werden vom Standpunkt der neueren atomistisch-quantentheoretischen Erkenntnisse diskutiert und umgedeutet.

Hamburg, November/Dezember 1922.

Kritische Untersuchungen zu den physikalischen Grundlagen der Relativitätstheorie.

Von **N. v. Raschevsky** in Prag.

(Eingegangen am 27. Januar 1923.)

Unter anderen physikalischen und vielleicht noch allgemeiner wissenschaftlichen Theorien nimmt die Relativitätstheorie eine ganz besondere Stellung ein. Einerseits wird diese Theorie von ihren Anhängern als eine feststehende Eroberung unserer Wissenschaft und die von ihr geforderten Vorstellungen nicht nur als bequemere und vorzüglichere, sondern als einzig richtige, selbstverständliche[1]) und mögliche angesehen, so daß alle die, welche mit ihrem Gedankengange nicht einverstanden sind und noch von absolutem Raume und Zeit sprechen, als Vertreter des „naiven“ kritiklosen „Bewußtseins“[2]) zu klassifizieren sind. Nach dieser Anschauung ist es nicht nur aus experimentellen Gründen, sondern auch a priori unzulässig von einem absoluten Raume und universeller Zeit zu sprechen. Nicht nur die empirischen und logischen Vorzüge der Theorie werden dabei betont, sondern auch ihre mathematische und philosophische Schönheit, und man ist geneigt, in ihr „ein paar Grundakkorde jener Harmonie der Sphären ..., von der Pythagoras und Kepler träumten“, zu erblicken[3]).

Andererseits erklärt eine Reihe Forscher, deren Naivität und Kritiklosigkeit in ihren anderweitigen allgemein anerkannten wissenschaftlichen Verdiensten nicht störend wirkte, daß nur unseren gewöhnlichen klassischen Vorstellungen von Raum und Zeit ein reeller Sinn zuzuschreiben ist, und verdienstvolle Theoretiker von dieser Seite bezeichnen diese Begriffe als viel schönere[4]).

Was die experimentelle Seite der Sache anbetrifft, so müssen alle zustimmen, daß bisher kein einziges Experiment mit der Relativitätstheorie im Widerspruche steht, und dies wird als schwerwiegender Grund für ihre physikalische Richtigkeit von den Anhängern angesehen, um so mehr, als eine einheitliche systematische Erklärung aller experimentellen Tatsachen von der nicht relativistischen Seite nicht vorliegt. In dieser Richtung können sich die Gegner nur mit Hoffnungen begnügen, daß früher oder später ein Experiment Wider-

---

1) M. Born, Die Relativitätstheorie Einsteins, S. 164. Berlin, Springer, 1920.
2) l. c., S. 40.
3) H. Weyl, Raum—Zeit—Materie, S. 284. 4. Aufl. Berlin, Springer, 1921.
4) W. Ritz, Ges. Werke, S. 524. Paris, Gauthier-Villars, 1911.

sprüche mit der Theorie zeigen und so ihren Umsturz mit sich bringen wird. Die Möglichkeit solcher Versuche wurde unter anderem auch von W. Ritz[1]) und P. Lenard[2]) angezeigt.

Was die innere Widerspruchslosigkeit der Relativitätstheorie anbetrifft, so scheint sie außer Zweifel zu sein und wird von keinem Forscher bestritten. Der ganze Streit wird also nicht so viel auf dem physikalisch-mathematischen wie auf dem erkenntnistheoretischen Boden geführt, indem die Gegner der Theorie sich nicht mit der Umwälzung der uns gewohnten Vorstellungen zufrieden geben können. Wegen des unzweifelhaften mathematischen und experimentellen Erfolges der Relativitätstheorie werden die relativistischen Vorstellungen über Raum und Zeit als bequeme und zweckmäßige, aber doch bloß mathematische Fiktionen[3]) angesehen, denen kein physikalischer Sinn zuzuschreiben ist; der Wirklichkeit aber entsprechen der absolute Raum und die universelle Zeit. Damit dieser Kampf einen wirklichen Sinn bekomme und nicht nur ein Streit um die Worte bleibe, muß man sich natürlich klar vergegenwärtigen, was man sich unter „physikalisch reell" vorstellt. Nun lautet die vielfach anerkannte Behauptung, „das, was meßbar ist, ist reell", und auf diese Definition sich stützend, erklärt die Relativitätstheorie, sie operiere nur mit meßbaren und daher reellen Vorstellungen im Gegensatze zu der klassischen Theorie, da z. B. die absolute Bewegung nie beobachtbar und a fortiori nie meßbar ist, also auch keinen reellen Sinn hat. Nimmt man diesen Standpunkt an, so kann die Lösung der durch den Streit um die Relativitätstheorie hervorgerufenen Aufgabe in zwei Richtungen gesucht werden. Entweder wird man versuchen, durch Experimente die absolute Bewegung zu ermitteln und so ihre Realität nachzuweisen, oder man mache den Versuch zu beweisen, daß zwischen den beiden Ansichten, der relativistischen und der absoluten, gar keine experimentelle Entscheidung möglich ist, daß also ein jeder Versuch, wie auch sein Resultat ausfallen möge, immer sowohl im Sinne der Relativitäts- wie auch der Absoluttheorie interpretiert werden kann. Dies zu zeigen ist das Ziel der vorliegenden Arbeit. Durch das Erbringen des obenerwähnten Beweises wird der ganzen Relativitätstheorie die Rolle einer Konvention zugeschrieben.

Indem wir diese Anschauung annehmen, rauben wir der Relativitätstheorie zwar jeden physikalischen Sinn, zugleich aber gibt

---

1) l. c., S. XX préface.

2) Über Äther und Uräther. Leipzig, Hirzel, 1920.

3) S. Mohorovičić, Ann. d. Phys. **67**, 320, 1922. E. Guillaume, Phys ZS. **22**, 386, 1921.



dies ihr eine größere, ja man kann sagen absolute Festigkeit, indem wir sicher sein können, daß sie niemals mit einem Experiment in Widerspruch gelangen und daher nie der Gefahr eines plötzlichen revolutionären Sturzes unterworfen wird; und wenn sie einmal fällt, was vielleicht sehr wahrscheinlich ist, so wird es dann geschehen, wenn zur Erklärung der ganzen Gesamtheit der bekannten Erscheinungen eine andere Konvention einfacher, zweckmäßiger und geeigneter erscheinen wird. Wie wir sehen werden, können auch gleich alle bekannten Tatsachen auf dem Boden der Absoluttheorie erklärt werden, aber diese Erklärung besitzt nicht den Vorzug der großen Einheitlichkeit, welche die Relativitätstheorie kennzeichnet und welche bedingt, daß sie zurzeit als bequemste Konvention anzusehen ist. In den nächsten Paragraphen werden wir verschiedene Gebiete der Physik einzeln untersuchen und in jedem Falle den Konventionalismus der Relativitätstheorie zeigen. Hier möge noch folgendes Prinzipielle zu dieser Frage bemerkt werden: Die Unmöglichkeit eines experimentellen Nachweises der absoluten Bewegung liegt in der Natur der Sache, abgesehen von jeder theoretischen Anschauung, und ist dadurch hervorgerufen, daß wir uns immer in Gegenwart anderer relativ zu uns bewegten Systemen befinden. Dies verursacht die Möglichkeit zweifacher Deutung jedes positiven Versuchsergebnisses. Würde z. B. der Michelsonsche Versuch ein positives Resultat ergeben, so könnte man dieses sowohl auf die absolute Bewegung der Erde, wie auch auf deren relative Bewegung gegen die benachbarten Himmelskörper zurückführen.

§ 1. Die Lichtgeschwindigkeit. Eine der wichtigsten Größen, mit denen die Relativitätstheorie immer operiert, ist die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume. Nicht nur dem Begriff der Lichtgeschwindigkeit selbst wird eine absolute Bedeutung zugeschrieben, sondern auch die Größe dieser Geschwindigkeit wird, wie bekannt, als die wichtigste universelle Naturkonstante angesehen. Und nun steckt eben im Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit der erste und wichtigste Kern der Konventionalität der Relativitätstheorie, denn die wirkliche „wahre“ Lichtgeschwindigkeit ist eine Größe, die nicht nur bisher, sondern prinzipiell nicht bestimmbar ist. Was wir durch unsere Versuche ermitteln, ist, wie leicht einzusehen, gar nicht dasselbe, was man unter Lichtgeschwindigkeit allgemein versteht.

Alle üblichen Methoden sind auf folgendem Prinzip begründet: Man läßt das Licht von einem Punkte A bis zum Punkte B laufen, dort reflektieren und zurück nach A kommen. Man mißt T, die Zeit

des „Hin- und Hergehens“, mittels einer in A liegenden Uhr. Ist die Entfernung $AB = l$, so definiert man die gemessene Lichtgeschwindigkeit σ durch die Gleichung

$$\frac{2l}{\sigma} = T.$$

Dies ist aber, wie man sieht, allgemein nur eine Art „mittlerer“ Lichtgeschwindigkeit, da die Geschwindigkeiten in den Richtungen AB und BA verschieden sein können. Die so bestimmte Lichtgeschwindigkeit bezeichnen wir im folgenden als „berechnete“ Lichtgeschwindigkeit, zum Unterschied von der „wahren“ Lichtgeschwindigkeit oder Lichtgeschwindigkeit schlechthin, die uns bisher unbekannt bleibt und welche durch die Zeit gegeben sein würde, welche der Lichtstrahl gebraucht, um den Weg von A zu B zurückzulegen.

Machen wir für die „wahre“ Lichtgeschwindigkeit den Ansatz

$$\sigma_\varphi = \frac{\sigma_0}{1 \pm \varkappa \cos \varphi} \quad (\varkappa < 1), \tag{1}$$

wobei σ_φ die Lichtgeschwindigkeit in einer Richtung bedeutet, welche mit der gewählten X-Achse den Winkel φ einschließt, so sehen wir, daß mittels der üblichen Methode für die „berechnete“ Lichtgeschwindigkeit stets der Wert σ_0 erhalten wird, unabhängig von der Richtung AB. Es ist nämlich

$$T = \frac{AB}{\sigma_\varphi} + \frac{BA}{\sigma_{\varphi+\pi}} = \frac{2l}{\sigma}.$$

Die Größe $\varkappa$ ist dabei ganz willkürlich und nur durch die Ungleichung $\varkappa < 1$ beschränkt[1]).

Nun pflegt man allgemein den Michelsonschen Versuch in der Weise zu deuten, daß die „wahre“ Geschwindigkeit des Lichtes, welches von einer leuchtenden Quelle emittiert wird, auf ein mit der Quelle mitbewegtes Koordinatensystem mitbezogen, nach allen Richtungen gleich ist oder, wie wir es kurz formulieren werden: Die „wahre“ Lichtgeschwindigkeit „innerhalb eines bewegten Systems“ wird von der Richtung unabhängig angenommen, und es wird ihr für alle Systeme derselbe Wert c zugeschrieben. Daß diese Annahme keineswegs eine logische Folgerung des Michelsonschen Versuches ist, leuchtet aus dem oben Gesagten ein. Auf dieser Fassung des Michelsonschen Versuches kann man zwei Relativitätstheorien aufbauen, die Galilei-Ritzsche und die Einsteinsche. In den Aussagen über die Lichtgeschwindigkeit „innerhalb des Systems“

---

[1]) N. v. Raschevsky, Phys. Rev. 18, 369, 1921, zitiert l. c. I. Auch Phys. ZS. 23, 2, 1922, zitiert l. c. II.



stimmen beide Theorien überein. Geht man aber zur Betrachtung der Geschwindigkeit eines Lichtstrahles, welcher von einer Quelle emittiert wird, welche relativ zu dem System des Beobachters sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so ergibt sich hier der Unterschied. Während nach W. Ritz diese Lichtgeschwindigkeit relativ zu dem Beobachter gleich der Summe bzw. der Differenz $c \pm v$ ist, ist diese Geschwindigkeit nach E. Einstein wiederum gleich c.

Nun untersuchen wir, inwieweit es prinzipiell möglich ist, die beiden Aussagen, nämlich die der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit „innerhalb des Systems" und der absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit der Kontrolle des Experiments zu unterwerfen.

Nach dem oben Gesagten ist es klar, daß die optische Isotropie des Raumes auch ganz gut eine scheinbare sein kann, da uns ja bisher kein einziger Versuch die „wahre" Lichtgeschwindigkeit kennen zu lernen gegeben hat und wenigstens zurzeit es anscheinend überhaupt keine Möglichkeit gibt, die „wahre" Lichtgeschwindigkeit „innerhalb des Systems" direkt zu messen. Man könnte aber denken, daß die optisch-elektromagnetische Anisotropie des Raumes oder das entgegengesetzte durch andere indirekte Versuche feststellbar sei. Dazu sei folgendes bemerkt. Es sei die „wahre" Lichtgeschwindigkeit durch Gleichung (1) gegeben. Da wir durch die üblichen Methoden nur die berechnete Lichtgeschwindigkeit σ_0 ermitteln, in bezug auf welche, wie uns der Michelsonsche Versuch lehrt, der Raum optisch isotrop ist, und da auch kein anderes Experiment uns eine Anisotropie aufweist, so sind wir einfach aus dem Prinzip des genügenden Grundes gezwungen anzunehmen, daß der Raum auch wirklich isotrop ist, und daß die „wahre" Lichtgeschwindigkeit in allen Richtungen den konstanten Wert c besitzt. Vorausgesetzt, diese Annahme entspreche nicht der Wirklichkeit, so kommt dies darauf hinaus, daß wir anstatt der universellen „wahren" Zeit t eine „Lokalzeit"[1])

$$\tau_1 = t \mp \frac{\varkappa}{\sigma} x \tag{2}$$

gebrauchen. Denn durch diese Lokalzeit ausgedrückt, ist das Zeitintervall, das das Licht gebraucht, um von A bis B zu kommen, nicht

$$\frac{AB}{\sigma_\varphi} = \frac{AB(1 \pm \varkappa \cos\varphi)}{\sigma_0},$$

sondern

$$\frac{AB(1 \pm \varkappa \cos\varphi)}{\sigma_0} \mp \frac{\varkappa}{\sigma} AB \cos\varphi = \frac{AB}{\sigma_0}.$$

---

[1]) N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **10**, 214, 1922. Zitiert l. c. IV.

Die Sache verhält sich so, als ob die Lichtgeschwindigkeit gleich σ_0 wäre.

Stellen wir zwei Uhren nach dem Einsteinschen Verfahren synchron ein unter der Voraussetzung der optischen Isotropie des Raumes, so werden die Uhren die Lokalzeit (2) angeben. Denn senden wir zur Zeit t_0 ein Lichtsignal von A aus, so gelangt es nach B zur Zeit

$$t_0 + \frac{AB(1 \pm \varkappa \cos\varphi)}{\sigma_0} = t_1$$

und zur Zeit

$$t_0 + \frac{2\,AB}{\sigma_0} = t_2$$

nach A zurück.

Wir definieren nach A. Einstein den Synchronismus durch die Einstellung der Uhr in B auf solche Weise, daß sie beim Ankommen des Signals die Zeit

$$\tau' = \frac{2\,t_0 + 2\,\dfrac{AB}{\sigma_0}}{2} = t_0 + \frac{AB}{\sigma_0}\text{ [1]}$$

angibt, es ist also

$$\tau' = t_0 + \frac{AB}{\sigma_0} = t_0 + \frac{AB(1 \pm \varkappa \cos\varphi)}{\sigma_0} \mp \frac{\varkappa}{\sigma_0} AB\cos\varphi = t_1 \mp \frac{\varkappa}{\sigma_0}\,x.$$

Diese „Lokalzeit" ist aber die einzige experimentell faßbare Zeit, die wir bei allen unseren physikalischen Messungen und bei der Beschreibung aller physikalischen Vorgänge gebrauchen[2].

Alle bisherigen Versuche zeigten uns, daß die Bewegung der Erde experimentell nicht feststellbar ist. Obwohl wir die Versuche in einem bewegten System anstellen, laufen die Erscheinungen so ab, als ob die Erde in Ruhe wäre. Dies Ergebnis verallgemeinernd, können wir die Annahme machen, daß alle physikalischen Prozesse in Wirklichkeit so ablaufen, daß, falls man zu deren Beschreibung die „Lokalzeit" gebraucht, sie dieselbe Form wie im ruhenden System annehmen. In Wirklichkeit aber, in der „universellen Zeit" ausgedrückt, sind alle Erscheinungen anisotrop. Nur ist diese Anisotropie unentdeckbar, da wir kein Mittel haben, die „wahre" Lichtgeschwindigkeit und somit die universelle Zeit zu ermitteln.

Durch das Gesagte wird z. B. folgende scheinbare Möglichkeit eines Nachweises der optischen Anisotropie des Raumes widerlegt. Man benutze die Relation

$$\lambda\nu = \sigma_\varphi$$

zwischen Wellenlänge, Frequenz und Lichtgeschwindigkeit.

---

[1]) Wegen $\tau' - t_0 = t_2 - \tau'$.

[2]) Über die sich daraus ergebenden Schlüsse vgl. l. c. IV.

Da ν für einen gegebenen Leuchtpunkt konstant ist, müßte λ von der Richtung abhängen. Es wäre dann möglich, z. B. diese Abhängigkeit mittels eines Diffraktionsgitters zu entdecken, sie würde zu einer Verschiebung der Spektrallinien Anlaß geben.

Dieser Schluß aber ist keineswegs zwingend, denn machen wir die obenerwähnte Annahme, so müssen wir unsere Gleichungen der Optik als mittels der „Lokalzeit" ausgedrückte ansehen. In diesen Gleichungen ist die Lichtgeschwindigkeit eine Konstante und es tritt keine Verschiebung ein. Gebraucht man als Variable die „universelle" Zeit, so würden die Gleichungen eine veränderliche Lichtgeschwindigkeit ergeben, aber dadurch würde auch der Ausdruck des Diffraktionsgesetzes so verändert, daß es die erwartete Verschiebung gerade kompensierte.

Für alle unsere Schlüsse gilt auch die Umkehrung, d. h. eine jede experimentell nachgewiesene Anisotropie könnte als scheinbare interpretiert werden.

Um alle prinzipiellen Möglichkeiten zu erschöpfen, diskutieren wir noch folgenden Versuch, der in Wirklichkeit vielleicht immer unerfüllbar sein wird, als prinzipielles Gedankenexperiment aber in Betracht gezogen werden muß.

Wir versuchen die „wahre" Lichtgeschwindigkeit folgendermaßen zu ermitteln. Man verschaffe sich zwei tragbare Uhren, die an einem Ort zusammengebracht, dort synchron aufgestellt sind. Man eiche sie miteinander im Punkte A. Man transportiere dann eine Uhr nach Punkt B. Im Moment t der Uhr in A, sende man aus A ein Lichtsignal, notiere den Moment t' seiner Ankunft in B mit der sich in B befindenden Uhr und berechne die Lichtgeschwindigkeit σ aus

$$\sigma = \frac{l}{t' - t} \quad (l = AB).$$

Denken wir uns solch ein Experiment realisiert und fassen den Fall ins Auge, daß als Versuchsresultat die Lichtgeschwindigkeit sich von der Richtung unabhängig ergibt. Wir werden gleich sehen, daß wir dadurch noch nichts bewiesen haben. Es ist evident, daß wir beim Absenden des Signals aus A im gewissen Moment nicht unsere groben Sinne benutzen werden. Man wird natürlich nicht etwa die Zeigerstellung mit dem Auge beobachten, um im gewissen Moment auf einen Knopf zu drücken. Man wird sich vielmehr eines mehr oder weniger komplizierten Mechanismus bedienen, welcher durch mehrere physiko-chemische Prozesse betätigt wird. Dasselbe gilt auch für die Empfangsanordnung in B. Nun wird man nie den Ein-



wand beseitigen können, daß diese benutzten Hilfsprozesse anisotrop verlaufen, daß also in Wirklichkeit die Lichtgeschwindigkeit in entgegengesetzten Richtungen verschieden ist, daß aber die Verschiedenheit der Lichtzeiten dadurch kompensiert wird, daß bei der Veränderung der Orientierung des Apparats auch diese Hilfsprozesse etwas anders verlaufen. Dem Versuchsresultat kann nur dann ein reeller Sinn zugeschrieben werden, wenn man die Hypothese macht, daß in Bezug auf den Verlauf aller physiko-chemischen Prozesse der Raum absolut isotrop ist. Man kann natürlich einwenden, die zweite Annahme sei einfacher. Deswegen ist sie aber logisch nicht mehr berechtigt, als die erste.

Da wir bei solcher Ermittlung der Lichtgeschwindigkeit den Prozeß der Lichtausbreitung niemals isolieren können, und immer einen ganzen Komplex von Prozessen benutzen, und da wir dabei auch keine größere Geschwindigkeiten, als die des Lichtes kennen, so können wir nicht umhin, über gewisse dieser Prozesse ganz willkürliche Hypothesen zu machen, von diesen Hypothesen aber hängt die Deutung des gewonnenen Resultats ab.

Man könnte sich etwa denken, daß das Vorhandensein oder Fehlen der erwähnten Anisotropie der Hilfsprozesse durch passende Kontrollversuche zu beweisen ist. Bei solch einem Kontrollversuch aber kommen wir immer auf eine Zeitmessung zurück und diese wiederum auf bestimmte Annahmen über Lichtgeschwindigkeit. Aus diesem Circulus Viciosus kommen wir nicht heraus.

Im Sinne der in der Einleitung erwähnten Definition kann diese Anisotropie nicht als etwas wirkliches physikalisch Reelles angesehen werden, aber in demselben Maße kann der „wahren“ Lichtgeschwindigkeit „innerhalb eines Systems“ auch keine physikalische Realität zugeschrieben werden.

Die obenangeführten Betrachtungen über die „Lokalzeit“ und die scheinbare Isotropie des Raumes können natürlich den Eindruck einer allzu phantastischen und bedeutungslosen Spekulation machen, besonders, weil sie aus den Rahmen des möglichen Experiments herausgehen. Bedenkt man aber, daß alle Aussagen über die „wahre“ Lichtgeschwindigkeit „innerhalb eines Systems“, welche in der Relativitäts- eventuell in anderen Theorien stattfinden, ebensowenig experimentell begründet sind, so wird man zugeben müssen, daß die beiden Auffassungen logisch ganz gleichberechtigt sind. Die Wahl zwischen ihnen kann nur durch die Einfachheit bedingt werden. Der Begriff der Einfachheit ist in diesem Falle selbst sehr relativ. Was die unmittelbare Deutung des Michelsonschen und anderer analoger

Versuche anbetrifft, so scheint die relativistische Auffassung einfacher zu sein. Wie es sich aber bei dem Gesamtanblick des ganzen theoretisch-physikalischen Gebäudes verhalten wird und welche Auffassung auch in seiner vollen konsequenten Entwicklung einfacher sein wird, läßt sich a priori nicht entscheiden.

Wir sehen also, daß bei der Beschränkung auf terrestrische Lichtquellen keine Rede von der experimentellen Begründung des relativistischen Postulates über die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit sein kann. Aus dem Vorhergesagten leuchtet aber auch ein, daß kein Versuch der betrachteten Art zu einem Widerspruche mit diesem Postulate führen kann. Dabei ist natürlich zu betonen, daß wir das Resultat des Michelsonschen Versuches, das die Unabhängigkeit der „berechneten“ Lichtgeschwindigkeit von der Richtung besagt, als definitive feststehende Tatsache betrachten. Würden wir die Möglichkeit zulassen, daß einmal auch das Michelsonsche Resultat nur als Annäherung geltend gemacht wird, so würde damit ein viel größerer Spielraum für verschiedene theoretische Möglichkeiten gegeben werden. Wie wir aber in der Einleitung betont haben, würde dies keineswegs zur Bestätigung der Absoluttheorie dienen. Somit können wir folgendes Resultat unserer Betrachtungen aussprechen: Die Lichtgeschwindigkeit „innerhalb eines Systems“ ist eine prinzipiell unermittelbare Größe. Man kann über sie ganz verschiedene Annahmen machen, die der einzigen Einschränkung unterworfen sind, dem Michelsonschen Versuche zu genügen. Keine dieser möglichen Annahmen kann experimentell weder bestätigt noch widerlegt werden, und das gilt natürlich auch für die rein deduktiv aus diesen Annahmen gezogenen Folgerungen. Daß es eine unendliche Menge solcher gleichberechtigten Annahmen gibt, hat Verfasser a. a. O. erörtert[1]).

Nun gehen wir zur Betrachtung der Möglichkeit über, die Geschwindigkeit des Lichtes außerterrestrischer Quellen zu bestimmen. Falls es sich ergebe, daß solche Möglichkeit wirklich vorliegt, könnte man meinen, hierdurch ein wirkliches „experimentum crucis“ für das Postulat der absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit gefunden zu haben. Viele Forscher erblicken wirklich in den astronomischen Methoden der Lichtgeschwindigkeitsbestimmung einen experimentellen Beweis des oben erwähnten Postulates. Die Voreiligkeit und Irrtümlichkeit dieser Ansicht werden wir nun zu beweisen suchen.

---

[1]) l. c. I und II.

W. de Sitter[1]) machte auf folgende Tatsache aufmerksam: nimmt man an, die Geschwindigkeit des Lichtes von einer relativ zu dem Beobachter bewegten Quelle sei verschieden in der Richtung der Translation der Quelle und in der entgegengesetzten Richtung, wie es z. B. in der Ritzschen Theorie stattfinden muß, so würde sich bei den sehr entfernten spektroskopischen Doppelsternen eine Unregelmäßigkeit der Bewegung ergeben, die in dem Sinne wirken wird, daß wir einem Doppelsternsystem, welches in Wirklichkeit sich in Kreisbahnen bewegt, eine scheinbare Exzentrizität zuschreiben werden. Aus der Annahme, daß alle in Wirklichkeit beobachteten sehr kleine Exzentrizitäten der Doppelsternbahnen scheinbare seien, können wir die obere Grenze der Abweichung von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit berechnen. Macht man für die Lichtgeschwindigkeit den Ansatz

$$\sigma = c \pm kv,$$

wo v die Translationsgeschwindigkeit der Quelle ist, so folgt aus de Sitters Rechnungen

$$k < 0{,}002.$$

Mit der Ritzschen Annahme

$$k = 1$$

ist dieses Resultat in vollem Widerspruche und gibt nach de Sitters Meinung den besten Beweis für die absolute Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Nun kann man aber drei Einwände dagegen erheben.

1. Es gibt in der Methode de Sitters gar keine Lichtgeschwindigkeitsmessung. Die einzige strenge Folgerung, die man aus den Rechnungen de Sitters wirklich ziehen kann, ist die Gleichheit der Lichtgeschwindigkeiten in der Richtung der Quellenbewegung und in der entgegengesetzten Richtung. Ob aber die Größe dieser Lichtgeschwindigkeit für alle Quellen, eventuell Translationsgeschwindigkeiten denselben Wert hat, wie es nach der Relativitätstheorie sein müßte, läßt sich natürlich nicht sagen.

2. Es bleibt doch unmöglich, zu beweisen, daß die Lichtgeschwindigkeiten in der Richtung der Quellenbewegung und in der dazu senkrechten denselben Wert hat.

3. Endlich ist folgendes zu bemerken: Für die Relativitätstheorie charakteristisch ist die Behauptung, daß die Lichtgeschwindigkeit, ganz abgesehen davon, aus welcher Quelle das Licht emittiert wird, in zwei gegeneinander bewegten Systemen, jedesmal relativ zu diesen Systemen gemessen, immer den gleichen Wert hat. Daß diese Aus-

[1]) Phys. ZS. **14**, 429 u. 1267, 1913.

sage überhaupt experimentell unmöglich zu verifizieren ist, leuchtet ein. Die Rechnung de Sitters gibt uns die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit relativ zu den gegen das gesamte Fixsternsystem ruhenden Koordinatenachsen, oder höchstens relativ zu den mit der Erde mitbewegten. Ob dies vom Sterne emittierte Licht auf dem Sterne selbst gemessen auch den nämlichen Wert der Geschwindigkeit besitzt, ist natürlich ganz unmöglich zu entscheiden, falls wir wenigstens von intrastellaren Reisen im Jules Vernesschen Stile absehen.

Eine Verteilung der Lichtgeschwindigkeiten um die bewegte Quelle, welche einerseits dem Michelsonschen Versuche, und andererseits den Rechnungen de Sitters Genüge leistet, kann leicht angegeben werden [1]). Der Hodograph der Lichtgeschwindigkeiten, bezogen auf im Fixsternsystem ruhende Achsen, sei ein Rotationsellipsoid mit der Quelle im Zentrum und der Translationsrichtung als Rotationsachse. Die lineare Exzentrizität sei dabei gleich der Translationsgeschwindigkeit der Quelle. Alle anderen Parameter des Ellipsoids bleiben ganz unbestimmt.

Die Willkür der über die Lichtgeschwindigkeit zu machenden Annahmen erscheint daher noch mehr eingeschränkt zu sein. Die Zahl dieser Annahmen bleibt aber doch noch immer unendlich groß, da wir die vollständige Gestalt und insbesondere die Größe des Lichtgeschwindigkeitshodographen nie werden bestimmen können, und dies darum, weil in den astronomischen Methoden mit den außerterrestrischen Quellen gar keine Möglichkeit einer Messung der Lichtgeschwindigkeit vorliegt. Es muß noch bemerkt werden, daß vom rein logischen Standpunkte aus auch die Ritzsche Auffassung nicht durch die Betrachtungen de Sitters widerlegt wird. Denn würde man doch an der von Ritz geforderten Inkonstanz der Lichtgeschwindigkeit festhalten wollen, so würde man durch die von de Sitter erwähnte Tatsache gezwungen, anzunehmen, daß die Bewegung der Doppelsterne keine Keplersche sei und also nicht dem Newtonschen Gravitationsgesetz gehorche. Diese Annahme würde zwar alle unsere astronomischen Vorstellungen ungeheuer komplizieren und aus Zweckmäßigkeits- und Einfachheitsgründen, aber nur aus diesen, muß man jetzt diese Annahme verwerfen, logisch aber bleibt die Wahl frei. Die letzte Überlegung gilt auch bezüglich der Römerschen Methode der Lichtgeschwindigkeitsmessung, welche wegen der zu geringen Genauigkeit nicht eingehender betrachtet ist.

---

[1]) l. c. II, 3.

Es besteht hier eine weitgehende Analogie mit dem, was H. Poincaré über den Zusammenhang zwischen Geometrie und Erfahrung sagte[1]: „Si donc par impossible, on venait à découvrir des parallaxes négatives... on aurait le choix entre deux conclusions: nous pourrions renoncer á la géométrie euclidienne ou bien modifier les lois de l'optique et admettre que la lumière ne se propage pas rigoureusement en ligne droite. Inutile à ajouter que tout le monde regarderait cette solution comme plus avantageuse[2]).

Wir müssen also schließen, daß nicht nur die Behauptung über die Lichtausbreitung „innerhalb eines Systems“, sondern ganz allgemein jede Aussage über die Lichtgeschwindigkeit nur eine Konvention sein kann.

§ 2. Die Lorentztransformation und ihre Deutung. Mit dem Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist die Lorentztransformation aufs engste verknüpft. Ziehen wir zu den angestellten Betrachtungen noch die wichtige Tatsache hinzu, daß wir organisch mit unserer Erde verknüpft sind und daß kein einziges Experiment denkbar ist, welches uns anzeigen würde, wie sich die physikalischen Vorgänge in einem relativ zu uns bewegten System abspielen, sondern nur gegenseitige Wirkungen zweier solcher Systeme beobachtet werden können, so wird es nicht schwer sein zu schließen, daß auch die Lorentztransformation nichts anderes als eine Konvention ist. Beim ersten Anblick scheint es anders zu sein. Man könnte meinen, und diese Meinung wurde auch geäußert, daß es möglich sei, zwischen der Lorentz- und der Galileitransformation experimentell zu entscheiden, daß also die beiden Gruppen miteinander ganz unverträglich sind, und entweder die eine oder die andere den reell existierenden Verhältnissen entspricht. Nun wurde aber neuerdings von einigen Forschern der Standpunkt vertreten, daß den beiden Transformationsgruppen eigentlich nichts Reelles entspricht, und daß sie nur einfache von unserer Willkür abhängige Methoden der Abbildung zweier Mannigfaltigkeiten aufeinander sind, nämlich der relativ zueinander bewegten Kontinua[3]). Es wurden auch Versuche unternommen, zu zeigen, daß die Lorentztransformation in die Galileische übergeht bei einer gewissen Wahl des Zeitparameters; und daß solch eine Wahl, bei der die „polyparametrische“[4]) Zeitdarstellung (Lorentzgruppe) in die „monoparametrische“ (Galileigruppe)

---

[1]) La science et l'hypothèse, S. 93. Paris, E. Flammarion, 1918.

[2]) Sperrdruck des Verfassers.

[3]) E. Guillaume, La théorie de la relativité, S. 8. Lausanne, Rouge et Cie, 1921.

[4]) Ed. Guillaume und Ch. Willigens, Phys. ZS. 22, 109, 1921.

übergeht, immer möglich sei. So bemerkt z. B. Ed. Guillaume[1]), daß wenn man in die Lorentztransformation

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = \beta(x_2 + \alpha c \tau_2); \quad c_0 \tau_1 = \beta(c_0 \tau_2 + \alpha x_2); \\ y_1 = y_2; \quad z_1 = z_2; \quad \alpha = \frac{v}{c}; \quad \beta^2 = 1:(1-\alpha^2) \end{array}\right\} \qquad (3)$$

die Ausdrücke

$$\left.\begin{array}{l} c_0 \tau_1 = c_0 t + \frac{\beta - 1}{\alpha\beta} x_2 = \frac{c_0}{\beta} t + \frac{\beta - 1}{\alpha\beta} x_1 \\ c_0 \tau_2 = \frac{c_0}{\beta} t - \frac{\beta - 1}{\alpha\beta} x_2 = c_0 t - \frac{\beta - 1}{\alpha\beta} x_1 \end{array}\right\} \qquad (4)$$

einsetzt, die Formel (3) in

$$x_1 = x_2 + v t \qquad (5)$$

übergeht.

Daraus schließt E. Guillaume, daß die Anwendung der einen oder der anderen Transformationsgruppe nur davon abhängt, in welcher Weise wir die Zeitbestimmung und die Zeiteinheiten wählen, physikalisch aber sind beide gleichberechtigt. τ_1 und τ_2 sind als „Lokalzeiten" zu deuten, t als die universelle Zeit, für die Ch. Willigens eine geometrische Interpretation gegeben hat[2]).

Leider enthalten aber die Überlegungen Herrn E. Guillaumes einen Fehler. In den Gleichungen (3) und (5) treten zwei verschiedene Ausdrücke für die Zeit τ und t, die durch (4) verknüpft sind, auf, während die Geschwindigkeit in beiden Formeln dieselbe, nämlich v ist. Dies ist aber keineswegs erlaubt. Denn die relative Geschwindigkeit des Systems $S_2(x_2, y_2, z_2)$ vom System $S_1(x_1, y_1, z_1)$ aus gemessen ist durch die Derivierte der Koordinaten nach der Zeit gegeben. Gebrauchen wir also anstatt einer Zeitdarstellung t eine andere τ, so werden alle Geschwindigkeiten auch in beiden Fällen verschieden erscheinen, denn sie werden in einem Falle durch $\frac{dx}{dt}$, im anderen aber durch $\frac{dx}{d\tau}$ ausgedrückt. Berücksichtigt man das, so gelangt man keineswegs von (3) zu (5).

Ohne diesen Fehler zu machen, hat S. Mohorovičić[3]) gezeigt, daß die Lorentztransformation

$$x_2 = \frac{x_1 + \bar{v}\tau_1}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}}; \quad y_2 = y_1; \quad z_2 = z_1; \quad \tau_2 = \frac{\tau_1 + \frac{\bar{v}}{c^2} x_1}{\sqrt{1 - \frac{\bar{v}^2}{c^2}}} \qquad (6)$$

[1]) Ed. Guillaume und Ch. Willigens, Phys. ZS. **22**, 109, 1921.
[2]) C. R. du Congrès International des Mathématiciens à Strassbourg 1918.
[3]) l. c.

bei Benutzung des neuen Zeitparameters aus der Form

$$t = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2}$$

in

$$x_2 = x_1 + 2 v t$$

übergeht, wobei v und $\bar{v}$ durch folgende Gleichung verbunden sind:

$$\bar{v} = \frac{2v}{1 + \frac{v^2}{c^2}}. \tag{7}$$

Ganz allgemein können wir die Frage in folgender Weise lösen. Wir gehen von der Galileitransformation

$$x_2 = x_1 - vt \tag{8}$$

aus. Wir machen ferner für τ_1 den Ansatz

$$\tau_1 = at + bx_1 \tag{9}$$

oder

$$t = m\tau_1 - nx_1 \left(m = \frac{1}{a};\quad n = \frac{b}{a}\right), \tag{10}$$

wo m und n (bzw. a und b) zuerst völlig unbekannte Funktionen der relativen Geschwindigkeit v sind.

Die auf das Zeitmaß τ bezogenen Geschwindigkeiten

$$u = \frac{dx_1}{d\tau_1}$$

werden dabei in folgender Weise mit

$$v = \frac{dx_1}{dt}$$

zusammenhängen:

$$u = \frac{dx_1}{d\tau_1} = \frac{dx_1}{dt} \cdot \frac{dt}{d\tau_1} = v\left(m - n\frac{dx_1}{d\tau_1}\right) = v(m - nu)$$

oder

$$u = \frac{mv}{1 + nv}. \tag{11}$$

Nun suchen wir m und n so zu bestimmen, daß beim Einsetzen von (9) und (11) in (8) sich die Lorentztransformation ergibt.

Indem wir für t seinen Ausdruck (10) durch τ_1 ersetzen, bekommen wir

$$x_2 = x_1(1 + nv) - mv\tau_1$$

oder

$$x_2 = (1 + nv)\left(x_1 - \frac{mv}{1 + nv}\tau_1\right),$$

also (11) berücksichtigend,

$$x_2 = (1 + nv)(x_1 - u\tau_1). \tag{12}$$

Damit dies mit der ersten Lorentzgleichung übereinstimmt, müssen wir setzen:

$$1 + nv = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}},$$

oder, wieder mit Rücksicht auf (11),

$$1 + nv = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{m^2 v^2}{(1 + nv)^2 c^2}}}.$$

Dies ergibt nach Umrechnung folgende Gleichung:

$$vn^2 + 2n - \frac{v}{c^2} m^2 = 0. \tag{13}$$

Die eine der Größen m und n kann also willkürlich vorgeschrieben werden, die andere ergibt sich aus (13).

Nun sehen wir, welchen Ausdruck für τ_2 wir noch angeben müssen, damit auch die vierte Lorentzgleichung sich ergebe. Dies geschieht in einfacher Weise dadurch, daß wir die Forderung aufstellen, es soll

$$\tau_2 = \frac{\tau_1 - \frac{u}{c^2} x_1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$$

gelten. Ersetzt man für τ_1 seinen Ausdruck (9) durch t und für x_1 seinen Ausdruck durch x_2 und t aus (8), so bekommt man die Formel für τ_2, welche die Form haben wird:

$$\tau_2 = a' t + b' x_2.$$

Allgemein ist natürlich $a' \gtrless a$; $b' \lessgtr b$.

Für $m = m'$ und $n = n'$ geht unsere Betrachtung in den von Herrn S. Mohorovičić untersuchten Spezialfall über.

Damit ist die Verträglichkeit der Lorentztransformation und der Galileitransformation miteinander bewiesen, und festgestellt, daß die Wahl des zugehörigen Zeitparameters auf unendlich viele Weisen vorgenommen werden kann[1]).

[1]) Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll hier ausführlicher erläutert werden, was wir unter „Verträglichkeit der Lorentz- und der Galileitransformation" verstehen. Sind die Werte x_2, y_2, z_2 des Systems S_2 durch die entsprechenden Werte x_1, y_1, z_1 von S_1 ausgedrückt, und haben diese Ausdrücke die Form der Galileitransformation, so kann man mittels des im Text angegebenen Verfahrens die m, n so bestimmen, daß beim neuen Zeitgebrauch die x_2, y_2, z_2 durch die x_1, y_1, z_1 mittels der Lorentztransformation ausgedrückt werden. Falls wir also von unserem System — Erde — aus ein anderes, relativ zu uns bewegtes System betrachten, und die Erscheinungen in diesem anderen System auf unsere irdischen

Es entsteht aber sofort die Frage, ob wir es hier nicht bloß mit mathematischen Umformungen zu tun haben und ob die Willkür der Wahl der Zeitparameter wirklich so groß ist, daß nicht nur mathematisch, sondern auch physikalisch, experimentell, die beiden Darstellungen äquivalent sind. Wir suchen jetzt diese Frage ausführlich zu beantworten.

Wir haben in § 1 gesehen, daß, wenn wir die Annahme machen, daß der Hodograph der Lichtgeschwindigkeit ein Rotationsellipsoid ist, welches durch die Gleichung (1) gegeben ist, für uns die einzige experimentell faßbare Zeit, nicht die „universelle" t, sondern die „Lokalzeit" τ ist. In diesem Fall sind aber auch alle von uns gemessenen Geschwindigkeiten auch nur scheinbare [1]), da sie nicht durch dx/dt, sondern durch $dx/d\tau$ ausgedrückt sind. Mangels der Möglichkeit, einen Zusammenhang zwischen den beiden Zeiten zu finden, werden wir notwendigerweise dazu geführt, diese „Lokalzeit" als die reelle, wirkliche anzusehen, und dieselbe Realität auch den Geschwindigkeiten zu geben. Und in der Tat sind beide Auffassungen ganz gleichwertig. Keine von ihnen ist mehr reell als die andere. Beide haben den Charakter von Konventionen. Deshalb werden wir auch im weiteren die in der eben zitierten Abhandlung eingeführte Terminologie „wahr" und „scheinbar" nicht gebrauchen und anstatt deren die Bezeichnung „universell" und „lokal" nicht nur auf die Zeit, sondern auch auf die Geschwindigkeiten anwenden. Wollen wir an

---

Koordinaten beziehen, so können wir immer bei uns solch einen Zeitparameter τ_1 wählen, daß die Bewegung des betrachteten Systems relativ zu uns durch eine Galileitransformation ausgedrückt wird. Wollen wir nun behaupten, daß in unserem Fall die Lorentzgruppe volle Gültigkeit hat, so müssen wir auch dem Zeitparameter τ_2 im betrachteten System eine gewisse Gestalt vorschreiben. Dies kann ja aber immer gemacht werden, ohne Gefahr, mit dem Versuch jemals in Konflikt zu kommen (vgl. weiter S. 126). In diesem Sinne sind die beiden Transformationsgruppen empirisch verträglich.

Wollen wir aber jetzt die x_1, y_1, z_1 durch x_2, y_2, z_2 ausdrücken, so wird die Sache viel komplizierter, da im Falle $m \lessgtr m'$ und $n \lessgtr n'$, die relative Geschwindigkeit von S_1 und S_2, von beiden Systemen aus betrachtet, verschieden erscheint. Nur in dem von S. Mohorovičić untersuchten Fall wird dies nicht stattfinden. Von diesem Standpunkte aus sind die beiden Gruppen nur in diesem Spezialfall verträglich, in dem von uns untersuchten allgemeinen Falle aber nicht. Eine Umkehrung der Transformation kommt ja aber physikalisch, empirisch, nie zur Geltung, da wir niemals den Fall zweier Beobachter in verschiedenen Systemen realisieren können.

Dieselben Überlegungen gelten auch bezüglich der Tatsache, daß unsere Betrachtungen nur für zwei Systeme zutreffen. Bestimmt man nämlich τ_1, so daß für die relative Bewegung von S_1 und S_2 die Lorentztransformation gilt, so wird sie bei demselben τ_1 nicht für die relative Bewegung von S_1 und eines dritten Systems S_3 gelten.

[1]) l. c. IV, S. 214—215.

der Vorstellung einer absoluten Bewegung festhalten, so müssen wir die Größe x in (1) als Funktion der absoluten Geschwindigkeit betrachten. In jedem bewegten System wird dann eine für dieses System eigentümliche „Lokalzeit“ gebraucht, und die relativen Geschwindigkeiten der Systeme, bei Benutzung dieser „Lokalzeiten“ betrachtet, werden auch andere sein, als die beim Gebrauch der „universellen“ Zeit gemessenen. Es kann sogar allgemein vorkommen, daß die relative „lokale“ Geschwindigkeit von zwei Systemen S_1 und S_2, in S_1 gemessen, eine andere sein wird, als dieselbe relative Lokalgeschwindigkeit von S_2 aus gemessen. Bei der Aufsuchung von Transformationsgleichungen, welche die Erscheinungen in den beiden Systemen verknüpfen, werden die Beobachter nicht mehr zur Galileitransformation gelangen [1]).

Nun werden aber die Beobachter in beiden Systemen zu allererst dafür sorgen müssen, ihre Zeiteinheiten vergleichbar zu machen. Im allgemeinen Falle geschieht dies am natürlichsten in der Weise, daß die Beobachter in beiden Systemen für die „berechnete“ Lichtgeschwindigkeit „innerhalb ihrer Systeme“ denselben Wert c annehmen und dadurch die Zeiteinheit definieren. Die Sekunde wird also durch

$$c = 3 \,.\, 10^{10}\,\mathrm{cm/sec.}$$

festgelegt. Wie a. a. O. [2]) ausführlich erörtert wurde, führt diese Zeitbestimmung zu einem etwas modifizierten Ausdruck für die „Lokalzeit“. Setzt man nun in die Galileitransformation anstatt der universellen Zeit und Geschwindigkeiten ihre Ausdrücke durch „lokale“ Zeiten und Geschwindigkeiten, so erhält man die Transformationsgleichungen von der Form:

$$x_2 = \gamma_1 (x_1 - u_1 \tau_1); \quad y_2 = y_1; \quad z_2 = z_1; \quad \tau_2 = \gamma_1 (\tau_1 - \chi_1 x_1), \qquad (14)$$

wo γ_1 und χ_1 Funktionen der absoluten Geschwindigkeit von S_1 sind. Je nachdem wir x eine gewisse Gestalt vorschreiben, bekommen wir eine andere Form der Transformationsgleichungen. Man könnte, wie man sieht, die Gleichungen im Sinne einer Kontraktion längs der X-Achse deuten. Aus der ganzen Ableitung aber erhellt, daß von einer physikalischen Kontraktion keine Rede sein kann. Wir sehen also, daß sogar beim Festhalten an der Vorstellung einer absoluten Bewegung, also eines absoluten Raumes und einer universellen Zeit, die Beobachter in den bewegten Systemen gezwungen, sozusagen, experimentell dazu geführt sind, nicht die Galileische, sondern die Transformation (14), welche wir als verallgemeinerte Lorentztrans-

[1]) l. c. IV, S. 220.
[2]) l. c. IV, S. 216.



formation bezeichnen werden, zu gebrauchen. Denn sie operieren ja notwendigerweise nur mit den „lokalen“ Zeiten und Geschwindigkeiten und das wegen der Unmöglichkeit, die „wahre“ Lichtgeschwindigkeit zu bestimmen. Manche von unseren Beobachtern werden den Schluß ziehen, daß es experimentell bewiesen sei, daß jedes System seine eigene Zeit habe, daß die Dimensionen der Körper nur relativ sind usw. Einige aber, denen die Auffassung eines solchen Sachverhaltes nicht gefallen wird, werden danach suchen, ob es nicht möglich sei, die Bewegung zweier Systeme durch eine Galileitransformation darzustellen und werden dann die unbeweisbare, aber auch unwiderlegbare Annahme machen, daß der Lichtgeschwindigkeitshodograph „innerhalb eines Systems“ keine Kugel, sondern ein Ellipsoid sei. Der Begriff des starren Körpers, die klassische Kinematik werden dabei aufrecht erhalten. Welche von den beiden Anschauungen ist nun die richtige? Die Antwort darauf kann nur folgendermaßen lauten: Beide sind richtig und ganz gleichberechtigt. Es kann die eine nicht richtiger sein als die andere, wie z. B. schiefwinklige Koordinaten nicht mehr oder weniger richtig sind als die rechtwinkligen. Von der Richtigkeit kann hier überhaupt keine Rede sein. Und wie wir uns bei der Koordinatenwahl in einem mathematischen oder theoretisch-physikalischen Problem durch Bequemlichkeit leiten lassen, so müssen wir auch hier fortfahren.

Es muß bemerkt werden, daß an der obenerwähnten Methode der Festsetzung der Zeiteinheit eine gewisse Willkür haftet. Sie ist aber auch nur als bequeme Konvention anzusehen, da wir ja sogar über die „berechnete“ Lichtgeschwindigkeit in einem relativ zu uns bewegten System (z. B. auf dem Mars) nichts wissen können. Dasselbe macht ja eigentlich auch die Relativitätstheorie, wie es A. Eddington besonders klar auseinandersetzt: „We have supposed, that S and S' adopt the same measure for the velocity of light; this was in order to secure that the units of velocity used by S and S' correspond. It is no use for S to discribe his experiences to S' in terms of units, which are outside the knowledge of the latter[1]); but if S states that a velocity occuring in his experiment is a certain fraction of the velocity of light, S' will be able to compare that with his own experimental results“ [2]).

In diesen Worten tritt noch besonders klar die schon von uns betonte Tatsache hervor, daß die Relativitätstheorie prinzipiell dem

---

[1]) Sperrdruck des Verf.

[2]) A. Eddington, Report on the relativity theory of gravitation, S. 7. Fleetway-London 1920.



Experiment unzugängliche Annahmen über die Vorgänge in einem uns fremden System macht. Es wird öfters von zwei Beobachtern gesprochen, welche verschiedenen Systemen angehören und die sich prinzipiell miteinander verständigen können, wie sich in entsprechenden Systemen die Sachen verhalten. In jedem Falle, wo man zu solchen Betrachtungen übergeht, haben wir es nicht nur mit Gedankenexperimenten, sondern mit unerlaubten Gedankenexperimenten zu tun, abgesehen von der Möglichkeit, mit den Marsbewohnern in Unterhaltung zu kommen.

Leider läßt sich aber, falls wir das x als Funktion der absoluten Geschwindigkeit ansehen, kein Ansatz für sie finden, bei welchem (1) in die Lorentztransformation übergeht. Wie wir aber gesehen haben, kann man unendlich viele Ansätze für m und n in (10) machen, die zur Lorentztransformation führen, falls wir m und n als Funktionen der relativen Geschwindigkeit auffassen.

Nach allem Vorhergesagten sieht man ohne Schwierigkeiten ein, daß jedem von uns angenommenen Wertepaar von m und n eine ganz bestimmte Hypothese über die Form und Größe des Hodographenellipsoids entspricht. Nur muß in der Gleichung des Hodographen jetzt x auch Funktion der Relativgeschwindigkeit sein. Allgemein werden m und n, m' und n' verschieden sein; fordern wir aber, daß die „Lokalzeiten“ in zwei gegeneinander bewegten Systemen in den beiden in gleicher Weise von deren Relativgeschwindigkeit und der universellen Zeit abhängen, so kann dieser Spezialfall, wie wir gesehen haben, auch erzielt werden. Genau wie in der Absolutauffassung, die wir oben dargelegt haben, kann auch hier keine Rede von der Realität, Wahrheit u. a. einer oder der anderen dieser unendlich vielen Hypothesen sein. Dank der Unmöglichkeit, die wahre Lichtgeschwindigkeit zu messen, können wir mit vollem Recht behaupten, daß in unserem System der Hodograph der Lichtgeschwindigkeit ein Rotationsellipsoid mit bestimmten Exzentrizität und Parameter ist, in einem aber relativ zu uns bewegten System sei er ein Ellipsoid mit anderen Exzentrizität und Parameter. Wir können immer behaupten, daß die von uns gebrauchte Zeit nicht die universelle, sondern die „lokale“ ist, und den Zusammenhang zwischen unserer Zeit und der universellen können wir auf unendlich viele Weisen annehmen. Was aber wichtig ist, ist, daß wir immer den Zeitparameter t finden können, mittels dessen die Gleichzeitigkeit in zwei gegeneinander bewegten Systemen eindeutig ermittelt werden kann. „Die Relativität der Gleichzeitigkeit“ wird dabei bestehen, aber in etwas anderem Sinne, als es die Relativisten verstehen. Man kann immer den Begriff der Gleichzeitigkeit

mittels gewisser Wahl des universellen Zeitparameters für zwei Systeme festlegen, aber der Begriff selbst hat nichts Absolutes in sich und ist gewissermaßen nur eine Schöpfung unseres Geistes.

Es fragt sich nun folgendes. Kann man nicht experimentell direkt feststellen, daß die Lorentztransformation in dem eben von uns verworfenen Sinne gedeutet werden muß? D. h. kann man nicht experimentell nachweisen, daß die relativ zu uns sich bewegenden Körper verkürzt sind, daß eine relativ zu uns bewegte Uhr langsamer geht? Auf diese Frage aber müssen wir eine negative Antwort geben. Wir können nämlich prinzipiell nie beobachten, wie die physikalischen Vorgänge sich innerhalb eines relativ zu uns sich bewegenden Systems abspielen, da wir ja an unser System, Erde, gebunden sind. Alles, was wir imstande sind zu beobachten, sind gegenseitige Wirkungen zwischen unserem und einem relativ zu uns bewegten System. Wir werden nie eine Uhr auf ein bewegtes Elektron bringen können, um dann zu untersuchen, wie sie geht. Man weist darauf hin, daß die schwingenden Elektronen eines positiven Atomions als Uhren angesehen werden können, und daß also ein aus der Lorentztransformation folgender transversaler Dopplereffekt die Frage entscheiden könnte. Wir werden aber im nächsten Paragraphen sehen, daß der Transversaleffekt auch auf ganz anderer Basis sich ungezwungen erklären läßt.

Sogar die obenerwähnte Annahme, daß die relative Geschwindigkeit zweier Systeme verschiedene Werte hat, je nachdem sie aus dem einen oder aus dem anderen System gemessen wird, könnte nie widerlegt sein; ohne daß wir uns auf einen anderen Planeten versetzt denken, können wir diese Frage nicht experimentell entscheiden.

Was die Lorentzkontraktion anbetrifft, so ist sie direkt mittels Anwendung von Maßstäben keineswegs meßbar. A. Einsteins Betrachtungen sind ja nur Gedankenexperimente, die nie zur Wirklichkeit werden können. Nimmt man aber sogar letzteres an, so kommt man doch nicht zur Entscheidung der Frage. Folgt man nämlich dem Gedankengange A. Einsteins[1]), so erkennt man ganz deutlich, daß man hier ohne bestimmte Konvention über die Lichtgeschwindigkeit nicht auskommt, denn sogar das direkte Messungsresultat im Einsteinschen Beispiel wird nur dann erhalten, falls man schon das Postulat der absoluten Konstanz der Lichtgeschwindigkeit zugrunde legt. Es ist leicht einzusehen, daß dasselbe Gedankenexperiment unter der Annahme eines anderen Gesetzes für die Lichtausbreitung ausgeführt, ein ganz anderes Resultat ergeben könnte. Hier tritt, wieder wegen

[1]) Ann. d. Phys. (4) **17**, 891, 1905.

der Unmöglichkeit, die wahre Lichtgeschwindigkeit zu messen, die Äquivalenz der folgenden Aussagen auf: „Die Lichtgeschwindigkeit ist größer geworden“ oder „Die Längeneinheit ist verkürzt“[1]). Was eine indirekte experimentelle Prüfung der Lorentztransformation anbetrifft, welche durch Beobachtung der aus ihr folgenden Tatsachen geschehen könnte, so ist hier folgendes allgemein zu bemerken. In jedem Gebiet der Relativitätstheorie werden alle Schlußfolgerungen in folgender Weise gemacht. Man nimmt an, daß in einem relativ zu uns bewegten System die Gesetze so wie im ruhenden verlaufen (1). Man unterwirft diese Gesetze der Lorentztransformation (2) und findet in dieser Weise, wie diese Gesetze, vom ruhenden System aus betrachtet, erscheinen. Bei der experimentellen Prüfung der Resultate dieser Betrachtungen wird also gar nicht die Richtigkeit der Lorentztransformation geprüft, sondern die Richtigkeit der Annahmen (1) und (2) zusammen betrachtet. Ein Widerspruch mit der Erfahrung könnte also ebensogut auf die Unrichtigkeit der Lorentztransformation zurückgeführt werden, wie auf die Unrichtigkeit der Annahme (1), welche ja wiederum für sich allein unbeweisbar und unwiderlegbar ist. Dasselbe betrifft auch die Möglichkeit einer experimentellen Bestätigung; denn zwei falsche Annahmen können ja zusammen das richtige Resultat ergeben.

Aus allem Vorhergesagten ist es nun ganz klar, daß die Lorentztransformation nur eine Konvention ist, die zurzeit vielleicht als die bequemste gelten kann. Hier gilt auch die Analogie mit den obenerwähnten Betrachtungen H. Poincarés: bei einem Widerspruche mit der Erfahrung wird man entweder die Lorentztransformation selbst oder die ihr zu unterwerfenden Gesetze modifizieren können.

§ 3. Der Dopplereffekt. Für den longitudinalen Dopplereffekt gibt, auf Größen erster Ordnung beschränkt, die Relativitätstheorie dasselbe Resultat wie die alte Äthertheorie. Da bisher die Genauigkeit der bei der Beobachtung des Dopplereffekts angewandten Methoden nicht über die Größen erster Ordnung hinausgeht, so ist zurzeit die Entscheidung der Vor- oder Nachteile der relativistischen Auffassung auf rein experimentellem Wege nicht zu erwarten. Es ist aber leicht einzusehen, daß sogar eine Bestätigung oder Widerlegung der relativistischen Formel

$$\nu_1 = \nu \frac{1 - \beta \cos \alpha}{\sqrt{1 - \beta^2}} \qquad (15)$$

für die Theorie nicht entscheidend ist.

[1]) Vgl. N. Raševsky, Časopis pro pěstování Matematiky a Fysiky č. 4. S. 292. (Zitiert l. c. III.)

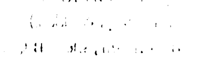
Es gibt zwei Mittel zur Beobachtung des Dopplereffekts: auf astronomischem Wege und im Laboratorium. Daß der erste Weg nichts beitragen kann, leuchtet ein, denn wir haben bei allen derartigen Beobachtungen immer eine Gleichung mit zwei Unbekannten. Wir können nämlich die radiale Geschwindigkeit eines Sternes relativ zur Erde nur aus dem Dopplereffekt selbst berechnen, müssen also die Gültigkeit der angewandten Formel voraussetzen.

Was die Laboratoriumsexperimente anbetrifft, so steht hier die Sache nicht viel besser. Für genaue Bestimmungen kommen hier natürlich nur Versuche mit positiven Strahlen in Betracht. Nun wird dabei aber die Geschwindigkeit der Teilchen zwar auf unabhängigem Wege bestimmt, aber wiederum doch nur indirekt, auf Grund gewisser Annahmen über die Wirkung des elektrischen und magnetischen Feldes auf die Teilchen usw., welche hauptsächlich die absolute Gültigkeit der elektrodynamischen Gleichungen und deren Anwendbarkeit auf die Atomprozesse fordern. Es wird also noch viel Spielraum für Einwände bleiben. Abgesehen aber von jeder solchen Möglichkeit wird man niemals den Einwand widerlegen können, daß die Schwingungsfrequenz der Elektronen im Atomion selbst sich, wenn sich das Atomion in Bewegung relativ zu der ganzen Apparatur befindet, anders verändert, als es die Relativitätstheorie fordert. Auf der bestimmten Veränderlichkeit dieser Schwingungszahl beruht aber die ganze Ableitung der relativistischen Formel. Formel (15) ist also unwiderlegbar, aber aus denselben Gründen ist sie auch unbeweisbar.

Nun scheint aber im Gegensatz zu dem longitudinalen, der transversale Dopplereffekt ein „experimentum crucis“ zu ermöglichen, und es wurde vielfach betont, daß dieser Effekt für die Relativitätstheorie charakteristisch sei. Es handelt sich ja hier um experimentelle Feststellung der „Zeitdilatation“, da die schwingenden Elektronen im Atomion als Uhren angesehen werden.

In einem Brief an F. Paschen schreibt W. Ritz[1]) folgendes: „Wenn der Effekt besteht, ist es aus mit unserer universellen Zeit, mit dem Parallelogramm der Geschwindigkeiten und der ganzen Kinematik. Ich hoffe, der Effekt besteht nicht, das wäre viel schöner. Da es sich aber um ein wirkliches experimentum crucis handelt, . . . wollte ich es Ihnen aber doch mitteilen.“ Nun aber hat W. Ritz die Tatsache übersehen, daß seine eigene Emissionstheorie den transversalen Dopplereffekt zu erwarten veranlaßt und daß die Sache nichts

[1]) l. c., S. 524.





mit der universellen Zeit zu tun habe, also auch kein experimentum crucis sei.

Nach der Ritzschen Theorie ist nämlich die Lichtgeschwindigkeit senkrecht zur Bewegungsrichtung der Lichtquelle, auf mit unseren Instrumenten ruhende Achsen bezogen, gleich

$$\sqrt{c^2 - v^2},$$

wo v die relative Geschwindigkeit der Quelle und des Beobachters ist.

Ist die Frequenz ν der Elektronenschwingungen in der bewegten Quelle dieselbe wie in der ruhenden, so ergibt sich wegen der Relation

$$\lambda \nu = c,$$

eine relative Veränderung der Wellenlänge vom Betrage

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\sqrt{c^2 - v^2}}{c} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{17}$$

Es entsteht also ein transversaler Dopplereffekt genau von derselben Größe, wie der von der Relativitätstheorie geforderte. Es verändert sich aber nach unserer Auffassung nur die Wellenlänge, während nach der Relativitätstheorie es sich auch um die Veränderung der Frequenz handelt. Unsere Versuchsanordnungen gestatten aber nur die Wellenlänge zu ermitteln und nicht direkt die Frequenz selbst. Diese kann nur unter Zugrundelegung gewisser Annahmen über die Lichtgeschwindigkeit nach (17) berechnet werden.

Man sieht also, daß hier keine experimentelle Entscheidungen getroffen werden und daß das Vorhandensein eines transversalen Dopplereffekts gar nicht als Bestätigung der relativistischen Vorstellungen dienen kann. Es muß auch betont werden, daß allgemein eine jede Theorie, die von der Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Translationsgeschwindigkeit der Quelle Abstand nimmt, zu einem transversalen Dopplereffekt führt.

Wie werden sich aber die Sachen verhalten, wenn das experimentelle Ergebnis negativ sein wird? Hier scheint es eine Möglichkeit zu geben, die Relativitätstheorie zu widerlegen, was ja aber unseren Betrachtungen in den vorigen Paragraphen 1 und 2 über die konventionelle Natur derselben widersprechen würde. Nun ist es hier gar nicht so schlimm. Die Ableitungen der Relativitätstheorie basieren ja in unserem Falle auf der Annahme, daß schwingende Elektronen im Atom als Uhren aufzufassen seien. Nun ist diese Annahme keineswegs selbstverständlich, nicht einmal sehr plausibel. Sie ist auch von der Relativitätstheorie ganz unabhängig. Nach den neueren Auffassungen von N. Bohr u. a. besteht zwischen den Umlaufsfrequenzen

der Elektronen im Atom und der Frequenz des ausgesandten Lichtes gar keine einfache Beziehung. Von dem, was sich im Atominnern abspielt, wissen wir viel zu wenig.

Dies ist deutlich von A. Eddington bei der Diskussion der mit unserer Frage aufs engste verknüpften Rotverschiebung im Gravitationsfelde ausgesprochen worden: „But, if the test fails, the logical conclusion would seem to be that we know less about the conditions of atomic vibration than we thought we did"[1]).

Eine Widerlegung der Relativitätstheorie ist auch auf diesem Wege unmöglich.

§ 4. Die Aberration. Im Gegensatz zu der klassischen Formel für die Aberration

$$\sin\alpha' = \frac{v}{c}\sin\alpha \tag{18}$$

gibt die Relativitätstheorie den Ausdruck

$$\operatorname{tg}\alpha' = \frac{\sin\alpha\sqrt{1-\beta^2}}{\cos\alpha - \beta}, \tag{19}$$

welcher bis auf die Größen erster Ordnung mit der klassischen übereinstimmt. Nun ist aber die Prüfung jeder Aberrationsformel nur auf astronomische Beobachtungen beschränkt, in denen wir wieder in denselben circulus vitiosus verfallen, welchen wir bei der Besprechung des Dopplereffekts in § 3 erwähnt haben. Eine jede andere Theorie könnte eine andere Beziehung zwischen α und α' ergeben, aber diese Beziehungen werden insofern gleichberechtigt sein, als sie alle der experimentellen Prüfung entzogen sind. Was die Unabhängigkeit des Aberrationswinkels von der den Diopter erfüllenden Substanz anbetrifft, so ist es ohne weiteres evident, daß diese mit der Relativitätstheorie nichts zu tun hat. Dasselbe Resultat lieferte auch die klassische Theorie.

§ 5. Der Fizeau-Fresnelsche Mitführungskoeffizient. Als eine experimentelle Grundlage für das Einsteinsche Additionstheorem der Geschwindigkeiten wird die Tatsache der partiellen Mitführung des Lichtes in bewegten Medien angesehen. In Gliedern erster Ordnung stimmt dabei das relativistische Resultat mit dem klassischen überein. Beide ergeben aber die Fresnelsche Formel als erste Annäherung. Was die elektronen-theoretische Ableitung anbetrifft, so enthält diese spezielle Annahmen über die Gültigkeit der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, Polarisation des Dielektrikums usw. und kann bei einer kleinen Veränderung dieser Annahmen, auch

[1]) l. c. Preface. P. X.



Veränderungen der Endformel in Gliedern höherer Ordnung ergeben. Es wird also immer das Ergebnis der Versuche in nichtrelativistischer Weise gedeutet werden können.

Die relativistische Ableitung ist eine rein kinematische und ist von speziellen Annahmen über die Konstitution der Materie u. a. unabhängig. Der Gedankengang der Ableitung ist, wie bekannt, folgender: Es wird angenommen, daß die Lichtgeschwindigkeit innerhalb eines bewegten Dielektrikums relativ zu diesem gleich c/n ist, wobei n der Brechungskoeffizient ist, den man aus den Versuchen mit ruhendem Dielektrikum bestimmt. Es sei v die Translationsgeschwindigkeit des Dielektrikums. Nun wird die resultierende Lichtgeschwindigkeit relativ zum ruhenden Beobachter nach der Relativitätstheorie nicht $\frac{c}{n} + v$ sein, sondern eine andere, die sich aus dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten ergibt. Die Anwendung des relativistischen Additionstheorems auf unseren Fall, liefert aber für die resultierende Geschwindigkeit

$$w = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{v}{cn}},$$

was bei Beschränkung auf Gliedern erster Ordnung in v/c gleich

$$w = \frac{c}{n} + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) v \tag{20}$$

gesetzt werden kann.

Diese Ableitung gilt nur für den Fall, daß die Lichtgeschwindigkeit und die Translationsgeschwindigkeit des Dielektrikums in dieselbe Richtung fallen. Eine allgemeinere genauere Formel hat die Gestalt[1])

$$w = c \frac{1 - \beta n \cos \alpha'}{\sqrt{(n \cos \alpha' + \beta)^2 + n^2 \sin^2 \alpha' (1 - \beta^2)}}. \tag{21}$$

α' ist dabei der Winkel zwischen Lichtgeschwindigkeit und Translationsgeschwindigkeit des Dielektrikums, auf die mit dem Dielektrikum bewegten Achsen bezogen. β ist wieder gleich v/c.

Formel (21) stimmt mit dem Additionstheorem der Geschwindigkeiten nur für $\alpha' = 0$, allgemein aber nicht. Dies trifft nach M. v. Laue[2]) wegen der Verschiedenheit der Richtungen des Strahles und der Wellennormale zu. Mit Rücksicht aber auf Glieder erster Ordnung entsteht aus (21) wieder (20).

---

1) Vgl. W. Pauli, Die Relativitätstheorie, S. 671. Leipzig, Teubner, 1921.

2) M. v. Laue, Das Relativitätsprinzip, S. 134, 1. Aufl., 1911. Auch W. Pauli, l. c., S. 672.

Als Näherungsformel kann aber (20) abgeleitet werden sogar bei der Benutzung eines ganz anderen Additionstheorems der Geschwindigkeiten, wie z. B. das vom Verf. diskutierte, auf Grund der Vorstellung über absolute Bewegung gewonnene [1]). Betrachtet man allgemein die rechte Seite von (20) nur als zwei erste Glieder einer Potenzreihenentwicklung, so kann man mit ihr übereinstimmende Formeln auf unendlich viele Weisen erhalten, da die Wahl der nächsten Glieder frei bleibt.

Nun fragt es sich aber, ob wir auch in dem hier betrachteten Falle vor der Möglichkeit eines Widerspruches mit dem Experiment sicher sind. Was wird ein Relativist sagen, wenn einmal das Versuchsergebnis die Formel (21) als nicht streng gültig erweist? Wird es nicht ein Begräbnis der Relativitätstheorie sein? Keineswegs! Die Ableitung der Formel (21) beruht ja, wie wir schon betont haben, auf der Annahme, daß der Brechungskoeffizient n eines Stoffes sich nicht ändert, wenn der Stoff in Bewegung gesetzt wird. Dies ist aber eine Hypothese, welche jedenfalls die einfachste, aber keineswegs die wahrscheinlichste ist. Man wird also sofort den Schluß ziehen, daß nicht die Relativitätstheorie, sondern die obenerwähnte Annahme zu verwerfen ist. Man wird mit anderen Worten zu der neuen Annahme geführt, daß im Falle, wo das Licht einer Quelle durch eine relativ zur Quelle sich bewegende Substanz durchgeht, die Lichtgeschwindigkeit innerhalb dieser und relativ zu ihr nicht c/n, sondern $\frac{c}{f(n, v)}$ gleich ist, wo $f(n, v)$ eine Funktion der relativen Geschwindigkeit v (Quelle, Substanz) und des „Ruhebrechungskoeffizienten“ n sein muß. Nur in dem Falle, wenn Quelle und Substanz gegeneinander ruhen, wird also die gewöhnliche Deutung des Brechungskoeffizienten zulässig sein. Und eben aus den Abweichungen der Versuchsergebnisse von (21) wird man imstande sein, unter Beibehaltung des relativistischen Gesichtspunktes, die Gestalt der Funktion $f(v, n)$ oder, was dasselbe ist, die Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der Geschwindigkeit zu ermitteln.

Es ist natürlich eine Abänderung entweder der elektrodynamischen Feldgleichungen oder der Vorstellungen über die Konstitution der Materie, oder vielleicht sogar beider, erforderlich, um solch eine Abhängigkeit des n von der Geschwindigkeit in das Gebäude der theoretischen Physik einzupassen. Solch eine Abänderung ist aber auch im Rahmen der Relativitätstheorie zulässig.

---

[1]) l. c. IV, S. 218.

§ 6. Die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit. Elektrodynamische Betrachtungen. Nun kommen wir zu dem Gebiete der physikalischen Erscheinungen, von welchen mehrfach betont wurde, daß sich hier die „experimentelle Bestätigung der (speziellen) Relativitätstheorie“ ergeben habe. Diesen Titel trägt schon die klassische Arbeit von A. Bucherer[1]) über die Abhängigkeit der Masse sehr schnell bewegter Elektronen von ihrer Geschwindigkeit. Die Entscheidung zwischen der Abrahamschen Formel und der Lorentz-Einsteinschen zugunsten der letzten, wurde als „Bestätigung der Relativitätstheorie“ angesehen. Die fruchtbare Anwendung dieser Formel in der Theorie der Spektrallinien im Bohrschen Atommodell wurde neuerdings auch als „eine der glänzendsten Beweise der relativistischen Mechanik“ [2]) vielfach anerkannt.

Daß die erwähnte Formel nichts mit der Veränderung des Zeitbegriffes zu tun hat und schon in der vorrelativistischen Lorentztheorie enthalten war, ist wohl bekannt. Schon deswegen kann natürlich ihre Bestätigung nicht als Beweis für die Richtigkeit der Relativitätstheorie angesehen werden. Notwendige Voraussetzung bei der Ableitung dieser Formel schien aber die Hypothese des deformierbaren Elektrons zu sein und so konnte man wenigstens an die Bestätigung dieser Hypothese denken. Verf. hat aber gezeigt[3]), daß, wenn man die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen so abändert, daß sie nicht einen sphärischen, sondern einen ellipsoidalen Hodographen der Lichtgeschwindigkeit ergeben, wir zu einer praktisch mit der Lorentzschen identischen Formel kommen, ohne die Hypothese der Deformation des Elektrons zu machen. Es ist also auch hier eine völlig nichtrelativistische Interpretierung des Versuchsergebnisses möglich. Nun fragt es sich aber, ob hier eine Widerlegung der Relativitätstheorie möglich sei, ob mit anderen Worten die Relativitätstheorie in diesem Falle wirklich etwas Physikalisches aussagt, das über den Rahmen der bloßen mathematischen Form hinausgeht.

Betrachten wir etwas näher die relativistischen Ableitungen der Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit.

Auf der Lorentztransformation allein fußend, ist es möglich, aus rein dynamischen Überlegungen, ohne die Elektrodynamik anzuziehen, die Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{22}$$

[1]) Ann. d. Phys. **28**, 513, 1909.

[2]) Vgl. W. Pauli, l. c., S. 636—637.

[3]) l. c. III.

abzuleiten. Nun ist es offenbar klar, daß eine experimentelle Prüfung dieses Verhältnisses nur auf elektrodynamischem Wege möglich ist. Hier aber treten sofort Nebenhypothesen ein, welche die Deutung aller Versuche beeinflussen.

Aus der Forderung der Invarianz der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen gegenüber der Lorentztransformation leitet man zuerst die Transformationsformel für die Feldstärken ab [1]).

Für ein Koordinatensystem, in welchem eine Punktlagerung ruht, nimmt man die folgende Form der Bewegungsgleichungen an [2]):

$$m_0 \frac{d^2 \mathfrak{r}'}{dt'^2} = e\mathfrak{E}. \tag{23}$$

m_0 wird als „Ruhemasse" bezeichnet.

Transformiert man nun (23) auf ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Koordinatensystem, so erhält man

$$\left.\begin{array}{lr} \dfrac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}} \dfrac{d^2 x}{dt^2} = e\left\{\mathfrak{E} + \dfrac{1}{c}[v\mathfrak{H}]\right\}_x & \mathrm{I} \\ \dfrac{m_0}{(1-\beta^2)^{1/2}} \dfrac{d^2 y}{dt^2} = e\left\{\mathfrak{E} + \dfrac{1}{c}[v\mathfrak{H}]\right\}_y; \quad \dfrac{m_0}{(1-\beta^2)^{1/2}} \dfrac{d^2 z}{dt^2} = e\left\{\mathfrak{E} + \dfrac{1}{c}[v\mathfrak{H}]\right\}_z & \mathrm{II} \end{array}\right\} \tag{24}$$

Die rechten Seiten von (24) stimmen mit den Komponenten der ponderomotorischen Kraft in der Lorentzschen Elektrodynamik überein, während die linken Seiten die Ausdrücke für die bewegte Masse, wie sie von der relativistischen Mechanik gefordert werden, ergeben. „Man könnte" — wie W. Pauli bemerkt — „z. B. (die Formel) auch mit $(1-\beta^2)^{3/2}$ bzw. $(1-\beta^2)^{1/2}$ herübermultiplizieren und dann die auf der rechten Seite stehenden Ausdrücke als Komponenten der Kraft bezeichnen" [3]). Dann aber würden die Ausdrücke für die bewegte Masse nicht mit den von der Lorentztransformation geforderten identisch sein. Von diesem aber abgesehen, können die Formeln (24) ebensogut auch vom Standpunkte einer unveränderlichen Masse gedeutet werden.

Was sich nun bei den Versuchen von A. Bucherer und anderen bestätigt findet, ist nur die gesamte Bewegungsgleichung (24, II), nicht aber die gegenseitige Beziehung ihrer beiden Seiten, keineswegs also die eine oder die andere Wahl des Ausdruckes für die Masse bzw. für die Kraft.

---

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 908, 1905.
2) W. Pauli, l. c., S. 634.
3) l. c., S. 634.

Da (24, II) aber außer der Gültigkeit der relativistischen Mechanik auch die Gültigkeit der Maxwell-Lorentzschen Elektrodynamik voraussetzt, so kann bei allen obenerwähnten Versuchen nicht nur keine Rede von der Bestätigung der Relativitätstheorie sein, sondern auch nie eine Möglichkeit einer Widerlegung derselben auftreten.

Würde sich beim Wachsen der Genauigkeit der Versuche eine Abweichung von (24) ergeben, so würde man vor dem Dilemma stehen, entweder die Richtigkeit der relativistischen Mechanik oder des Ausdruckes für die ponderomotorische Kraft der Elektrodynamik zu bezweifeln. Als Illustration führen wir folgendes Beispiel an.

Die elektrische Feldstärke wird als Kraft pro Einheit der ruhenden Ladung, also eigentlich durch (23) definiert. Zusammen mit der magnetischen Feldstärke genügt sie den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen. Nun können wir aber die elektrische Feldstärke anders definieren, indem wir als Kraft pro Einheit einer ruhenden Ladung nicht $\mathfrak{E}$, sondern eine andere Funktion $\varphi(\mathfrak{E})$ setzen. Anstatt (23) haben wir dann

$$m_0 \frac{d^2 \mathfrak{r}'}{dt'^2} = e\varphi(\mathfrak{E}), \tag{25}$$

und die elektrische Feldstärke wird durch die Kraft F mittels der Gleichung

$$e\varphi(\mathfrak{E}) = F \tag{26}$$

definiert. Die magnetische Feldstärke sei in üblicher Weise definiert und der Zusammenhang zwischen den beiden sei wiederum durch die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen gegeben. Die Invarianzeigenschaften gegenüber der Lorentztransformation und den Transformationsgleichungen für die Feldstärken bleiben also unverändert.

Transformiert man aber jetzt den Ausdruck (25) auf ein mit der Geschwindigkeit v sich bewegendes Koordinatensystem, so erhält man nicht mehr (24), sondern andere Ausdrücke, die aber offenbar in die Form gebracht werden können:

$$\frac{m_0}{(1-\beta^2)^{3/2}} \frac{d^2 x}{dt^2} = \Phi(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, v); \quad \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{1/2}} \frac{d^2 y}{dt^2} = \Omega(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, v), \tag{27}$$

wo Φ bzw. Ω eine Funktion von $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und v ist.

Durch geeignete Wahl von φ wird man immer erreichen können, daß die Bewegungsgleichungen (27) die Versuchsergebnisse am genauesten darstellen; der Ausdruck für die „bewegte" Masse wird dabei derselbe bleiben, wie es die Relativitätstheorie fordert.

Man wird vielleicht einwenden, die Beziehung (23) sei durch Versuche bestätigt. Dies ist insofern richtig, als man die Maxwell-



Lorentzschen Gleichungen durch das Experiment bestätigt ansieht. Man kann ja auch die Definition von $\mathfrak{E}$ durch (23) behalten, dann wird aber die Beziehung zwischen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nicht als durch die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen gegeben anzusehen sein, wenn (24) durch den Versuch nicht bestätigt wird. Falls die weiteren Versuche die Gleichungen (24) nur als annähernd richtig anzusehen erlauben, wird man unter Beibehaltung der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen die rechte Seite von (23) z. B. nur als erstes Glied einer Reihenentwicklung annehmen können. Setzt man als zweite Annäherung z. B.

$$m_0 \frac{d^2 \mathfrak{r}}{dt^2} = e\mathfrak{E} + e\alpha\mathfrak{E}^2,$$

so wird schon ein sehr kleines α genügen, um die Diskrepanz zwischen (24) und den Versuchsergebnissen zu vermeiden, da ja (24, II) bisher mit großer Genauigkeit bestätigt wurde. Es sei nochmals betont, daß diese Überlegungen keineswegs die einzig möglichen sind und nur als Beispiel angeführt werden.

Es ist auch möglich, einen viel allgemeineren Satz zu beweisen, der als Umkehrung des Vorhergesagten gelten kann. Würde einmal eine nicht Newtonsche aber auch nicht Einsteinsche Mechanik geschaffen werden, welche eine von (22) verschiedene Abhängigkeit der bewegten Masse von der Geschwindigkeit fordern würde, so könnte mittels elektrodynamischer Versuche auch diese Beziehung immer als bestätigt angesehen werden [1]).

Es seien die von unserer fiktiven Mechanik geforderten Formeln allgemein in folgender Gestalt geschrieben:

$$m_t = m_0 f(v); \quad m_e = m_0 g(v), \tag{28}$$

wo $f(v)$ und $g(v)$ bekannte Funktionen sind.

Wie bekannt, lassen sich die Maxwell-Lorentzschen Feldgleichungen in allgemein kovarianter Form schreiben [2]). Sie werden also auch gegenüber der unserer fiktiven Mechanik zugrunde liegenden Transformation invariant sein. Definieren wir wiederum $\mathfrak{E}$ durch (25), so kommen wir wiederum zu Bewegungsgleichungen, welche in die Form

$$m_0 g(v) \frac{d^2 x}{dt^2} = \Psi(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, v); \quad m_0 f(v) \frac{d^2 y}{dt^2} = \Xi(\mathfrak{E}, \mathfrak{H}, v) \tag{29}$$

gebracht werden können. Durch geeignete Wahl von φ wird man immer diese Formeln mit dem Versuch in Einklang bringen können

---

1) Vgl. dazu H. Dingler, Phys. ZS. **21**, 674, 1920.

2) W. Pauli, l. c., § 25. H. Weil, l. c., S. 117.

und dann die ponderomotorische Kraft durch die rechten Seiten von (29) definieren.

Es kann also mittels Messungen an schnellen Elektronen weder eine Bestätigung noch eine Widerlegung der Relativitätstheorie stattfinden.

Die experimentelle Entscheidung zugunsten der Lorentz-Einsteinschen Formel gegen die Abrahamsche, ist also als Bestätigung der Lorentzschen Elektrodynamik anzusehen, keineswegs aber als eine solche für die relativistischen Raum-Zeitvorstellungen. Man könnte eigentlich a priori solch einen Erfolg für die Lorentzsche Formel erwarten. Die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen sind nämlich gegenüber der Lorentztransformation invariant; so ist es auch der Lorentzsche Ausdruck für die elektromagnetische Masse. Bei der Abrahamschen Formel ist es aber nicht der Fall. Die Kontraktionshypothese ist dabei nicht wesentlich, denn man kann ja die Lorentzsche Formel auch ohne jede Voraussetzung über Form und Ladungsverteilung allein aus dem Satz über den Impuls des Energiestromes ableiten [1]).

§ 7. Trägheit der Energie. Den Satz von der Trägheit der Energie pflegt man auch als „das wichtigste Ergebnis der speziellen Relativitätstheorie" zu bezeichnen [2]). Obwohl dieser Satz bei heutigem Stande der Experimentalphysik noch ziemlich weit von der Möglichkeit einer experimentellen Prüfung entfernt liegt, so ist prinzipiell eine Bestätigung desselben durch geeignete Versuche doch möglich, und es scheint also, als ob in dieser Frage die spezielle Relativitätstheorie physikalisch etwas Neues ergebe. Doch zeigt die folgende Untersuchung, daß das Prinzip der Trägheit der Energie im organischen Zusammenhang mit der Lorentzschen Elektrodynamik steht, nichts aber mit der Relativität von Raum, Zeit und Bewegung zu tun hat. Die Relativitätstheorie führt zu demselben Resultat nur, weil sie ja auch wegen der Invarianz der elektrodynamischen Feldgleichungen gegenüber der Lorentztransformation mit der klassischen Elektrodynamik formal eng verknüpft ist.

Um dies einzusehen, betrachten wir näher die relativistischen Ableitungen des erwähnten Satzes. Diese können in zwei Klassen eingeteilt werden: erstens die rein mechanischen, ohne Heranziehen der Elektrodynamik, und zweitens die auf der letzten begründeten.

---

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2. Bd., 4. Aufl., S. 188. Leipzig, Teubner, 1920.

[2]) W. Pauli, l. c., S. 681.

Wir fassen zuerst die Minkowskischen Bewegungsgleichungen ins Auge, welche in vierdimensionaler Weise die Gestalt

$$m_0 \frac{d u_i}{d \tau} = K_i \tag{30}$$

haben [1]). τ ist dabei die Eigenzeit, u_i die Vierergeschwindigkeit, K_i die Viererkraft.

Die Raumkomponenten von (30) haben die Gestalt

$$\frac{d}{dt}(m \mathfrak{v}) = \mathfrak{K}. \tag{31}$$

Die Zeitkomponente

$$\frac{d}{dt}(mc^2) = (\mathfrak{K}\mathfrak{v})\ ^{2}). \tag{32}$$

Hier ist

$$m = \frac{m_0}{(1-\beta^2)^{1/2}}$$

und durch Integration von (32) ergibt sich die Gleichung:

$$E_{\text{kin}} = m c^2 + \text{Const} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} + \text{Const}. \tag{33}$$

Über die Wahl der Konstante sagt uns die Mechanik der Relativitätstheorie nichts aus. Auch hier können wir nur Energiedifferenzen, nicht aber ihre absoluten Werte bestimmen. Nun wird aber in der Relativitätstheorie in diesem Falle die Annahme gemacht, daß Const = 0. Dann haben wir für einen ruhenden Massenpunkt die Beziehung

$$m_0 = \frac{E}{c^2}, \tag{34}$$

welche den Inhalt des Prinzips der Energieträgheit bildet. Bei geeigneter Wahl der Konstante wird die Beziehung auch nicht bestehen können. Die Annahme ist zwar nicht ganz willkürlich und wird gemacht, um in Einklang mit den Forderungen zu kommen, welche aus elektrodynamischen Betrachtungen hervorgehen und auch zum Ausdruck (34) führen. Dabei aber kommen, wie wir sehen werden, noch ganz von der Relativitätstheorie unabhängige physikalische Tatsachen ins Spiel, welche die eben genannte Beziehung verursachen. An sich selbst aber führt die relativistische Mechanik auf die Formel (34) gar nicht mit Notwendigkeit. Und diese Beziehung, welche aus der Annahme Const = 0 folgt, ist eine von der Relativitätstheorie unabhängige Hypothese. Eine experimentelle Widerlegung von (34) würde, wie man leicht einsieht, nicht die Widerlegung der Relativitätstheorie bedeuten, sondern nur eine andere Wahl der Konstante fordern.

[1]) W. Pauli, l. c., S. 637.
[2]) l. c., S. 674.

Nun gehen wir zu den elektrodynamischen Betrachtungen über. Hier ist der Gedankengang folgender:

Die Gleichung für die ponderomotorische Kraft der klassischen Elektrodynamik

$$f = \operatorname{div} T - \frac{dg}{dt},$$

wo T der Maxwellsche Spannungstensor und g die elektromagnetische Impulsdichte sind, und die Energiegleichung

$$-(f, \mathfrak{v}) = \operatorname{div} \mathfrak{S} - \frac{\partial W}{\partial t}$$

(W Energiedichte, $\mathfrak{S}$ Poyntingscher Vektor), lassen sich einfach in vierdimensionaler Form schreiben:

$$f_i = -\frac{\partial S_i^k}{\partial x^k}, \quad (f = \operatorname{Div} S), \tag{35}$$

wenn man die ponderomotorische Kraft f als Raumkomponente, die Leistungsdichte $(f, \mathfrak{v})$ als Zeitkomponente der Viererkraft deutet. S_i^k ist dabei ein vierdimensionaler Tensor, der Energie-Impulstensor mit den Komponenten:

$$\left.\begin{matrix} t_{xx} & t_{xy} & t_{xz} & icg_x \\ t_{yx} & t_{yy} & t_{yz} & icg_y \\ t_{zx} & t_{zy} & t_{zz} & icg_z \\ \frac{i}{c}\mathfrak{S}_x & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_y & \frac{i}{c}\mathfrak{S}_z & -W \end{matrix}\right\}. \tag{36}$$

Sehr wichtig ist dabei, daß der Energie-Impulstensor symmetrisch ist, wegen der von der Elektrodynamik gelieferten Beziehungen

$$g = \frac{1}{c^2}\mathfrak{S}; \quad t_{ik} = t_{ki}. \tag{37}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S}_x &= \frac{1 + \beta^2 \mathfrak{S}'_x + v(t'_{xx} + W')}{1-\beta^2}, \\ \mathfrak{S}_y &= \frac{\mathfrak{S}'_y + v t'_{xy}}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad \mathfrak{S}'_z = \frac{\mathfrak{S}'_z + v t'_{xz}}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ W &= \frac{W' + \beta^2 t'_{xx} + \frac{2v}{c^2}\mathfrak{S}'_x}{1-\beta^2}, \\ t_{yz} &= t'_{yz}; \quad t_{yy} = t'_{yy}; \quad t_{zz} = t'_{zz}, \\ t_{xx} &= \frac{t'_{xx} + 2\frac{v}{c^2}\mathfrak{S}'_x + \beta^2 W'}{1-\beta^2}, \\ t_{xy} &= \frac{t'_{xy} + \frac{v}{c^2}\mathfrak{S}'_y}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad t_{xz} = \frac{t'_{xz} + \frac{v}{c^2}\mathfrak{S}'_z}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Nun folgen wir den Betrachtungen M. v. Laues[1]). Wegen (37) erhält man die Transformationsformel (38) für die Komponenten des Tensors S.

Indem man nun anstatt des gestrichenen Systems ein Ruhesystem einsetzt, und wegen (37) $\mathfrak{S}$ durch $c^2 g$ ersetzt, erhält M. v. Laue durch Integration seine Formel XXVIIIb[2]), welche für den Fall der Abwesenheit der Spannungen die Beziehung[3])

$$G = \frac{v E_0}{c\sqrt{c^2 - v^2}} \tag{39}$$

liefert.

Da diese Beziehung mit dem Ausdrucke für einen Massenpunkt von der Ruhemasse

$$m_0 = \frac{E_0}{c^2}$$

übereinstimmt, so wird daraus auf den Satz von der Trägheit der Energie geschlossen.

Nun sind gegen diese Ableitung folgende Einwände zu erheben.

1. Die Transformationsformeln (38) gelten nur wegen der Symmetrie des Energie-Impulstensors. Für den Fall eines unsymmetrischen Tensors würden andere Ausdrücke gelten und, alles weitere unverändert angenommen, die Beziehung (39) nicht mehr bestehen.

2. Wie M. v. Laue auch selbst bemerkt[4]), kann man „als Energiedichte W vermehrt um einen zeitlich unveränderlichen Skalar, als Impulsdichte g vermehrt um einen solchen Vektor, und als Spannungstensor die Summe aus T[5]) und einem divergenzfreien Tensor ansehen“, ohne daß sich etwas an den Beziehungen, welche den Energie- und Impulssatz aussprechen, ändert, aber in den obenerwähnten Schlüssen eine Modifizierung hervorgerufen werden kann. Wenn man die übliche einfachste Form für die erwähnten Größen beibehält, „so ist es zweifellos eine neue Hypothese, welche zurzeit noch nicht einmal empirisch zu rechtfertigen ist“[6]).

Man sieht also, daß auch bei dieser Ableitung der Satz von der Trägheit der Energie auf bestimmten physikalischen, von der

---

[1]) Die Relativitätstheorie, 3. Aufl., S. 117, Formel 169. Bei M. v. Laue ist p anstatt t geschrieben.

[2]) l. c., S. 206.

[3]) l. c., S. 207. Hier v anstatt q geschrieben.

[4]) l. c., S. 184.

[5]) Bei M. v. Laue p.

[6]) l. c., S. 185. Sperrdruck des Verfassers.

Relativitätstheorie unabhängigen Hypothesen beruht. Würde einmal die Erfahrung diesem Satze widersprechen, so wird man immer bei der Beibehaltung des Relativitätspostulates eine der erwähnten Hypothesen aufgeben können.

W. Pauli[1]) geht etwas anders bei der Ableitung dieses Satzes vor. Aus vierdimensional-geometrischen Betrachtungen zeigt er, daß die elektromagnetische Gesamtenergie und der Gesamtimpuls zusammengefaßt einen Vierervektor bilden, für welchen daher die Transformationsformeln gelten müssen[2])

$$\left.\begin{aligned} G'_x &= \frac{G_x - \frac{v}{c^2} E}{\sqrt{1-\beta^2}}; \quad G'_y = G_y; \quad G'_z = G_z, \\ E' &= \frac{E - v\,G_x}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Weiter wird in folgender Weise argumentiert: „Ein in K' ruhender Körper emittiere die Strahlungsenergie E'_s, und zwar derart, daß im ganzen kein Impuls ausgestrahlt wird, der Körper also in K' in Ruhe bleibt. In einem relativ zu K' mit der Geschwindigkeit v bewegten Koordinatensystem wird dann ein Impuls

$$G_s = \frac{\mathfrak{v} E'_s}{c^2 \sqrt{1-\beta^2}} = \frac{\mathfrak{v}}{c^2} E_s$$

ausgestrahlt. Da sich die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ des Körpers nicht ändert, ist dies nur möglich, wenn seine Ruhemasse m_0 um

$$\varDelta m_0 = \frac{E'_s}{c^2}$$

abnimmt."

Nun ist aber die Ableitung von (40) wiederum nur dann gültig, wenn der Energie-Impulstensor symmetrisch ist. Die Symmetrie des Energie-Impulstensors oder mit anderen Worten die Beziehung (37), welche aus der Lorentzschen Elektrodynamik folgt, ist eben diejenige physikalische Tatsache, welche die Trägheit der Energie fordert. Indem wir in der Lorentzschen Elektrodynamik dem elektromagnetischen Felde eine Bewegungsgröße zuschreiben, sagen wir damit schon implizite den Satz von der Trägheit der Energie aus. Die Beziehung (34) kann aus (37) allein gewonnen werden[3]). Sie wird dann natürlich nur für elektro-

[1]) l. c., S. 640—641.
[2]) l. c., S. 679.
[3]) M. Abraham, l. c. § 23, S. 184.

magnetische Energie gelten, aber bei einer konsequenten Durchführung des elektromagnetischen Weltbildes, wo jede Energie als elektromagnetisch aufzufassen ist, wird (34) auch allgemeine Gültigkeit bekommen.

Und da, wie wir gesehen haben, die Beziehung (37) auch als wesentliche Grundlage aller relativistischen Ableitungen dient, so äußert sich in dieser Frage die Relativitätstheorie in einer Tautologie.

Eine experimentelle Bestätigung der Relativitätstheorie ist also auch auf diesem Gebiete nicht möglich. Ebensowenig möglich ist aber eine Widerlegung derselben. Denn jede experimentelle Widerlegung von (34) wird immer bei der Beibehaltung der Relativitätspostulate erklärt werden können. Man hat z. B. die unter 2 besprochene Hypothese aufzugeben. Dadurch wäre eine von der Lorentzschen verschiedene Elektrodynamik geschaffen, welche doch dem Einsteinschen Relativitätsprinzip der Lorentztransformation genügen würde.

Es sei noch folgendes bemerkt. Sowohl die Abrahamsche, als auch die relativistische Ableitung gelten streng nur für elektromagnetische Energie. Die Verallgemeinerung auf andere Energiearten ist wieder eine neue unabhängige Hypothese, welche M. Abraham[1]) explizite macht, welche aber in der Relativitätstheorie nicht immer klar ausgesprochen wird. Man argumentiert gewöhnlich derart: alle Kräfte müssen sich wie die elektromagnetische Kraft transformieren, da, falls eine elektromagnetische Kraft durch eine Kraft anderer Art in einem beliebigen Bezugssystem aufgehoben wird, es auch in einem beliebigen relativ zu diesem sich geradlinig gleichförmig bewegten Bezugssystem der Fall sein muß. Eine jede Kraft muß daher unter der Hinzunahme der Leistungsdichte als Viererkraft darstellbar sein.

„Die letztere muß sich aus rein mathematischen Gründen gemäß der Gleichung

$$F = -\Delta iv\, T$$

auf einen Welttensor T zurückführen lassen, und zwar muß diese Gleichung, angewandt auf die zeitliche Komponente, notwendigerweise, als Ausdruck des Energieprinzips, angewandt auf die räumlichen Komponenten, als Formulierung des Impulssatzes gelten“[2]).

Nun ist es zwar ganz richtig, daß das Relativitätsprinzip dieselbe Transformationsart für alle Kräfte fordert, es folgt aber keineswegs daraus, und das wegen der unter 2 genannten Gründe, daß der nichtelektromagnetische Energie-Impulstensor auch symmetrisch ist. Diese Forderung seiner Symmetrie ist deshalb wieder eine neue Hypothese.

---

[1]) l. c., S. 184.
[2]) M. v. Laue, l. c., S. 203.



Besser schon ist die Argumentation, welche besagt, daß wir „wissen, daß sich alle (elastischen, chemischen usw.) Kräfte auf elektromagnetische zurückführen lassen“ [1]). In diesem Falle fällt natürlich jede Notwendigkeit der Verallgemeinerung des Satzes von der Trägheit der elektromagnetischen Energie fort, der hypothetische Charakter der Argumentation selbst aber ist einleuchtend.

§ 8. Bestimmung der Raum- und Zeitkrümmung. Äquivalenzprinzip. Unmöglichkeit einer indirekten Prüfung der speziellen Relativitätstheorie. Die Betrachtungen der vorhergehenden Paragraphen haben uns zu dem Ergebnisse geführt, daß es bei der Beschränkung auf das Gebiet der Erscheinungen, welche es mit geradlinig-gleichförmiger Bewegung zu tun haben, und also das Gebiet der speziellen Relativitätstheorie bilden, gar keine prinzipielle Möglichkeit gibt, diese Theorie experimentell zu bestätigen oder zu widerlegen. Die der speziellen Relativitätstheorie unterliegenden Behauptungen beziehen sich, wie wir gesehen haben, auf eine unmeßbare Größe. Diese Behauptungen sind also, in einem gewissen Sinne, gar keine physikalischen, und müssen nur als bequeme mathematische Konventionen angesehen werden.

Nun aber scheint es mit der allgemeinen Relativitätstheorie anders zu sein. Daß diese außer den mathematischen formalen Aussagen auch wirklich neue physikalische Hypothesen enthält, zeigt schon der Umstand, daß im Gegensatz zu der speziellen die allgemeine Relativitätstheorie und die darauf begründete Gravitationstheorie neue Tatsachen vorausgesagt und erklärt haben. Wir meinen die Ablenkung der Lichtstrahlen im Gravitationsfelde der Sonne und die Erklärung der Perihelbewegung des Merkur.

Die allgemeine Relativitätstheorie ist aber von der speziellen nicht unabhängig. Für den Fall der Abwesenheit der Gravitation artet nämlich die erste in die zweite aus. Es wäre also vielleicht denkbar, daß durch eine experimentelle direkte Prüfung der Grundaussagen der allgemeinen Relativitätstheorie die spezielle in dieser Weise zwar indirekt, aber eindeutig geprüft werden könnte. Daß es nicht der Fall ist, werden die im folgenden angeführten Betrachtungen ergeben.

Wir untersuchen zuerst die Frage nach der prinzipiellen Möglichkeit einer eindeutigen Prüfung der Grundbehauptungen der allgemeinen Relativitätstheorie. In ihrer allgemeinen Formulierung sind diese Grundbehauptungen folgende: Die vierdimensionale Raum-Zeit-

---

[1]) W. Pauli, l. c., S. 682.



Welt ist nicht euklidisch. Sie besitzt eine sich von Punkt zu Punkt verändernde Krümmung, wobei diese Krümmung in jedem Punkt durch die Anwesenheit, Verteilung und Bewegung der gesamten in der Welt enthaltenen Materie hervorgerufen und bestimmt wird. Die Bahnen aller Körper sind geodätische Linien in dieser Welt. Lichtstrahlen sind geodätische Nullinien.

Spaltet man die Welt in Raum und Zeit, so besagt also die Behauptung, daß nicht nur der Raum nicht euklidisch ist, sondern auch die Zeitachse gekrümmt ist.

Zuerst über den Raum. Wie es von H. Poincaré [1]) sehr klar und endgültig auseinandergesetzt wurde, hat die Aussage, daß der Raum an sich euklidisch oder nicht euklidisch ist, daß aus allen logisch möglichen Geometrien eine die wahre sei, gar keinen Sinn. Eine jede physikalische, empirisch gefundene Tatsache kann ebensogut vom Standpunkte der einen wie der anderen Geometrie gedeutet werden. Nur werden die zur Deutung jener Tatsachen benutzten Naturgesetze in jedem Falle eine andere Form annehmen [2]).

Wenn nun in der allgemeinen Relativitätstheorie von der Krümmung des Raumes gesprochen wird, so kann diese Behauptung demnach nur dann einen Sinn haben, wenn man sie folgendermaßen versteht: die Größe aller Körper und also auch aller Maßstäbe hängt von ihrer Lage und Orientierung im Gravitationsfelde ab. Es gibt also keine starren Körper im Sinne der euklidischen Geometrie, und es sind also alle unsere Maßstäbe für die Ausmessung des Raumes vom Standpunkte der euklidischen Geometrie unbrauchbar. Ein Körper aber, welcher vom Standpunkte der euklidischen Geometrie nicht als starr bezeichnet werden kann, kann als ein solcher bei einer entsprechend gewählten nichteuklidischen Geometrie angesehen werden. Es tritt also das Dilemma auf: entweder die euklidische Geometrie beizubehalten und von diesem Standpunkte aus verschiedene Erscheinungen im Gravitationsfelde im Sinne der Deformation aller Körper zu deuten, oder zur Beschreibung der Naturerscheinungen eine nichteuklidische Geometrie einzuführen, in der aber alle Körper als starr zu bezeichnen sind. In dem vorliegenden Falle trat nun zum ersten Male in der Physik der Fall ein, daß eine nichteuklidische Geometrie bequemer und zweckmäßiger für die Beschreibung der Naturgesetze ist, als die euklidische.

---

[1]) l. c., Deuxième partie.

[2]) Vgl. das in § 1 angeführte Beispiel von Poincaré.

Wenn man nun jetzt von einer experimentellen Prüfung der Raumkrümmung in der allgemeinen Relativitätstheorie sprechen wird, so kann man darunter nur die experimentelle Prüfung der Aussagen über das Verhalten der Maßstäbe verstehen. Wir haben also unser Problem von diesem Standpunkte aus zu betrachten.

Nun können aber direkte Ausmessungen mittels Maßstäben nur im ziemlich kleinem beschränktem Umfang ausgeführt werden. Dabei sind aber die zu erwartenden Abweichungen von der euklidischen Geometrie so klein, daß es überhaupt keine prinzipielle Möglichkeit gibt, sie zu entdecken, denn der Genauigkeit aller unserer direkten Messungen ist ja durch die atomistische Struktur der Materie eine prinzipielle Grenze vorgeschrieben.

Beschränkt man sich aber nicht auf Laboratoriumsexperimente und geht zu den astronomischen Maßstäben über, so können wir nicht umhin, die optischen Methoden zu benutzen. Bei der Interpretierung aber aller unserer Ergebnisse werden wir immer bestimmte Hypothesen über die Lichtstrahlen machen müssen und alle Versuche dieser Art sind also nicht entscheidend.

Sogar bei der Beschränkung auf kleine Maßstäbe kommt noch eine prinzipielle Schwierigkeit vor. Verändern sich nämlich die Abmessungen aller Körper in demselben Verhältnis im Gravitationsfelde, wie es ja von der Theorie gefordert ist, so ist es schwer einzusehen, wie man zur Entdeckung dieser Veränderung überhaupt kommen kann und ob solch eine Behauptung wirklich physikalischen Sinn habe.

Abgesehen aber davon, müssen wir, wie wir oben gesehen haben, auf jede Möglichkeit, die hierher bezüglichen Aussagen der allgemeinen Relativitätstheorie experimentell zu prüfen, völlig verzichten.

Nun über die Zeitkrümmung.

Daß diese nur als bequeme mathematische Ausdrucksform angesehen werden muß, leuchtet ein. Physikalisch kommt die Behauptung, daß die Zeitachse gekrümmt ist, darauf hinaus, daß man eine im gewöhnlichen Sinne ungleichförmige Geschwindigkeit als eine gleichförmige auffaßt. Z. B. erfolgen die Planetenbewegungen vom Standpunkte der euklidischen Geometrie und der klassischen Zeitvorstellung aus auf krummlinigen Bahnen und mit ungleichförmiger Geschwindigkeit. Will man nun die Planetenbahnen als geodätische Linien ansehen, so muß man sie vom Standpunkt einer entsprechend gewählten nichteuklidischen Geometrie betrachten. Will man sie aber als geodätische Linien, nicht nur im Raum, sondern in vierdimensionaler Raum-Zeit-Welt auffassen, will man also auch die Geschwindigkeit als gleichförmig ansehen, so muß man auch eine gekrümmte Zeitachse zugrunde



legen. Man pflegt in der allgemeinen Relativitätstheorie dieser Zeitkrümmung eine Realität in dem Sinne zuzuschreiben, daß man annimmt, alle physikalischen Vorgänge verlaufen verschieden schnell in verschiedenen Punkten des Gravitationsfeldes. Als einzige prinzipielle Möglichkeit, diese Veränderung experimentell zu prüfen, erscheint dabei die Rotverschiebung der Spektrallinien. Daß ein negativer Erfolg eines entsprechenden Versuches für die Relativitätstheorie nicht schädlich sein wird, haben wir bei der Besprechung des Dopplereffekts gesehen. Die dort benutzten Überlegungen können ohne weiteres auf den hier betrachteten Fall übertragen werden.

Daß aber auch ein positives Versuchsergebnis uns nichts über die Zeitkrümmung beweisen wird, leuchtet ein. Hier auch, analog den Betrachtungen H. Poincarés, wird man immer zwei äquivalente Behauptungen vor sich haben: die Zeit ist im gewöhnlichen Sinne aufzufassen, die Zeiteinheit aber von Ort zu Ort anders zu wählen, oder die Zeit ist gekrümmt, die Zeiteinheit aber, wenn man sich so ausdrücken kann, ist als „starr“ anzusehen.

Es kann also die Hypothese der Veränderlichkeit der Maßstäbe und Uhren im Gravitationsfelde keiner experimentellen Prüfung unterworfen werden, und man muß demnach annehmen, daß überhaupt diese Hypothese in der ganzen allgemeinen Relativitätstheorie und Gravitationstheorie unwesentlich sei. Wie Verf. schon a. a. O. hervorgehoben hat[1]), kann man den ganzen Sachverhalt so auffassen: Alle materiellen Körper bewegen sich im Gravitationsfelde derart, daß man ihre Bahnen als geodätische Linien einer vierdimensionalen nichteuklidischen Welt ansehen kann. Die so eingeführte nichteuklidische Welt spielt aber eine rein mathematische Hilfsrolle. Die Verteilung des Fundamentaltensors ist auch durch die Einsteinschen Gleichungen

$$R_{ik} + -\varkappa\left(T_{ik} - \frac{1}{2}\, g_{ik}\, T\right) \qquad (41)$$

gegeben, dieser Tensor hat aber mit der wirklichen Raum-Zeit-Metrik nichts zu tun.

Sind nun noch die Bewegungsgleichungen eines materiellen Punktes in der Form

$$\frac{d^2 x^i}{d s^2} + \Gamma^i_{rs} \frac{d x^r}{d s} \frac{d x_s}{d s} = 0, \qquad (42)$$

wo Γ die übliche Bedeutung hat, gegeben, und die Lichtstrahlen als die geodätischen Nullinien angesehen, so kommen wir zu den absolut identischen Folgerungen, wie in der Einsteinschen Gravitationstheorie, mit dem Unterschied, daß wir dem Tensor g eine andere

[1]) l. c. IV, S. 224—226.

Interpretation geben, sozusagen ihm keine physikalische Realität zuschreiben.

Eine analoge Auffassung wurde auch von P. Painlevé vorgeschlagen [1]).

Es kann also die ganze allgemeine Relativitätstheorie vom Standpunkt der klassischen Vorstellungen über Raum und Zeit aus interpretiert werden. Die Hypothese der Veränderlichkeit von Uhren und Maßstäben ist eben ein Beispiel solcher Hypothesen, welche H. Poincaré als „indifférentes" bezeichnet hat [2]).

Nun müssen wir noch untersuchen, ob auch keine Widerlegung der allgemeinen Relativitätstheorie durch Experimente möglich sei. Daß es wirklich nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß die Einsteinschen Gleichungen (41) nicht auf den allgemeinen Relativitätspostulaten allein gegründet sind. Bei ihrer Ableitung wird ja die Annahme gemacht, daß sie von zweiter Ordnung seien, und die Derivierten zweiter Ordnung der g_{ik} linear enthalten. Zusammen mit den allgemeinen Relativitätspostulaten führen diese Annahmen mit Notwendigkeit auf die Gleichungen (41). Wird sich nun einmal ergeben, daß z. B. die Perihelbewegung des Merkur nicht genau durch die Einsteinsche Formel wiedergegeben wird, so wird man unter Beibehaltung der allgemeinen Relativitätspostulate, aber unter Aufgabe der oben erwähnten Annahmen die Grundgleichungen (41) zu modifizieren suchen, um wieder mit den Beobachtungen in Einklang zu kommen. Dasselbe gilt auch von jedem anderen möglichen Versuch. Dabei sei noch bemerkt, daß die Annahme, die Lichtstrahlen seien geodätische Nullinien derselben Welt, für welche die Bahnen materieller Punkte geodätische Linien seien, auch vom Standpunkt allein der allgemeinen Relativitätspostulate gar nicht notwendig ist. Man könnte sich die Sache etwa so vorstellen: Die Bahnen aller materiellen Punkte sind geodätische Linien in einer vierdimensionalen Welt (a), in welcher die Verteilung des Fundamentaltensors g_{ik} durch (41) gegeben ist. Die Lichtstrahlen aber sind geodätische Nullinien in einer vierdimensionalen Welt (b), deren g_{ik} von denen der ersten verschieden sind und welche nicht durch (41), sondern durch andere, aber auch allgemein kovariante Gleichungen gegeben sind. Die allgemeine Kovarianz aller Naturerscheinungen wird dabei beibehalten. Eine solche Auffassung erscheint höchst kompliziert und unnatürlich, von rein logischem Standpunkt aus ist sie aber durchaus zulässig. Stelle man sich nun vor, daß z. B. eine Diskrepanz

[1]) C. R. **174**, 1137, 1922.

[2]) l. c., S. 181.



zwischen zwei Beobachtungen eintritt, derart, daß z. B. die Perihelbewegung des Merkur richtig dargestellt wird, die Ablenkung der Lichtstrahlen aber nicht, so gibt diese Auffassung auch hier noch einen Ausweg, um die allgemeinen Relativitätspostulate zu retten, obwohl hier diese Rettung auf Kosten einer sehr großen Komplikation der Theorie gemacht werden müßte. Man kann ja bei der erwähnten Auffassung auch die indifferente Hypothese der Veränderlichkeit der Maßstäbe und Uhren im Gravitationsfelde einführen. Nun wird aber entweder die Welt (a) oder die Welt (b) der Wirklichkeit entsprechen müssen.

Wir gehen jetzt zu den Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen der allgemeinen und der speziellen Relativitätstheorie über.

Nimmt man an, daß bei der gleichförmigen geradlinigen Bewegung alle Körper sich gemäß der Lorentzhypothese verkürzen, und daß auch der Gang aller Uhren sich gemäß den Forderungen der speziellen Relativitätstheorie verändert, so kommen wir für den Fall einer beschleunigten Bewegung zu dem Schluß, daß dabei der Raum sowie auch die Zeit gekrümmt sind. Ein klassisches Beispiel dafür ist der bekannte Fall der rotierenden Kreisscheibe.

Bei weiterem Aufbau der Theorie greift nun das Einsteinsche Äquivalenzprinzip ein, das besagt, daß ein Gravitationsfeld einem Beschleunigungsfeld in jeder Hinsicht äquivalent ist. Daher auch die Raum-Zeit-Krümmung im Gravitationsfelde. Könnte man nun die Raum- und Zeitkrümmung im Gravitationsfelde experimentell bestätigen oder widerlegen, so würde, die Richtigkeit des Äquivalenzprinzips vorausgesetzt, damit eine eindeutige Prüfung der speziellen Relativitätstheorie ausgeführt werden können. Nun ist es aber, wie wir gesehen haben, nicht der Fall und somit wird die letzte Möglichkeit entzogen, den speziellen Relativitätspostulaten eine mehr als rein konventionelle Bedeutung zuzuschreiben. Was das Äquivalenzprinzip selbst anbetrifft, so ist es ja vielfach anerkannt, daß es eine recht nützliche und sehr plausible, aber eben wegen seiner Allgemeinheit nie beweisbare Hypothese ist. Sie kann ja auch bei einem nicht relativistischen „Weltbilde“ benutzt werden.

Nehmen wir für den Fall geradlinig-gleichförmiger Bewegungen die schon mehrfach erwähnte Hypothese des ellipsoidalen Hodographs der Lichtgeschwindigkeit an, so bekommen wir für den Fall einer mit der Zeit variierenden Beschleunigung eine Verteilung der Lichtgeschwindigkeiten, bei welcher die Gleichung des Hodographellipsoids von Punkt zu Punkt und in jedem Punkt sich mit der Zeit verändert. Für einen gegebenen Punkt und gegebenes Zeitmoment kann

die Gleichung unseres Hodographellipsoids folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} g_{11}dx^2 + 2g_{12}dxdy + 2g_{13}dxdz + g_{22}dy^2 + 2g_{23}dydz \\ + g_{33}dz^2 + 2g_{14}dxdt + 2g_{24}dydt + 2g_{34}dzdt + \\ + g_{44}dt^2 = 0, \end{aligned}\right\} \quad (43)$$

wobei die Koeffizienten g_{ik} Funktionen des Ortes und der Zeit sind. Für ein allgemein zeitlich veränderliches Gravitationsfeld müssen dem Äquivalenzprinzip gemäß dieselben Gleichungen gelten, wobei die g_{ik} durch die Verteilung der Materie bestimmt sind. Bei solch einer Verteilung der Lichtgeschwindigkeiten in jedem Punkte des Raumes werden die Lichtstrahlen im Gravitationsfelde gekrümmt erscheinen. Bei der Ableitung von (43) standen wir auf dem Boden der klassischen Vorstellungen. Es kann aber (43) auch als Gleichung einer Kugel im nichteuklidischen Raume angesehen werden, wobei die g_{ik} die Komponenten des Fundamentaltensors sind[1]).

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen können wir folgendermaßen zusammenfassen. Die Postulate der speziellen Relativitätstheorie sind keine physikalischen Hypothesen, sondern nur gewissermaßen rein mathematische Konventionen, die zurzeit zwar wahrscheinlich die geeignetsten und die bequemsten für die Darstellung aller physikalischen Erscheinungen sind. Es wird niemals ein Versuch mit diesen Postulaten in Widerspruch gebracht werden können, aber es wird wohl möglich sein, daß bei weiterer Entwicklung der Experimentalphysik die Deutung der neuen Versuchsergebnisse auf Grund der Relativitätspostulate viel zu kompliziert sein wird. Dann wird man nach einer anderen bequemeren Konvention suchen müssen.

Was die allgemeine Relativitätstheorie anbetrifft, so ist ihre Hauptvorstellung, namentlich die über die Krümmung des Raumes und der Zeit, eine im Sinne H. Poincarés „indifferente" Hypothese und die ganze Theorie kann auch ohne sie aufgebaut und gedeutet werden.

Bei der Beschreibung der Erscheinungen auf dem Gebiete der Gravitation stellt sich die nichteuklidische Geometrie als die bequemere dar, aber der konventionelle Charakter der Geometrie bleibt auch hier bestehen.

Prag, Institut f. Theoret. Physik d. Böhm. Univ., Jan. 1923.

[1]) Vgl. Ed. Guillaume und Ch. Willigens, l. c., S. 114.

Zur Thermodynamik tiefster Temperaturen.

Von R. Plank in Danzig.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Januar 1923.)

1. Die untere Grenze der Dampfdruckkurve. Während die obere Grenze der Dampfdruckkurve ohne Zweifel beim kritischen Punkt liegt, kann bezüglich der unteren Grenze zunächst keine so eindeutige Antwort gegeben werden. Der Versuch lehrt, daß der Dampfdruck mit sinkender Temperatur rasch abnimmt und bei sehr tiefen Temperaturen (über festem Kondensat) nur noch außerordentlich kleine Werte besitzt. Für Kohlensäure findet man z. B. bei einer reduzierten Temperatur $\vartheta = 0{,}3$ einen reduzierten Dampfdruck von etwa $\pi = 10^{-10}$ [1]). Messungen kleinster Dampfdrucke sind auch für Eis [2]), Hg [3]), Jod [4]) und neuerdings auch für Cl und Br [5]) durchgeführt worden [6]). Es entsteht nun die Frage, ob der Dampfdruck bei sehr tiefen Temperaturen ganz verschwindet und ob dieses erst bei Erreichung des absoluten Nullpunktes oder schon früher erfolgt. Die besten und für die Darstellung von Beobachtungswerten am häufigsten verwendeten Dampfspannungsformeln geben hierauf einander widersprechende Antworten. Die wichtigsten Formeln sind:

Herrmann-Bertrand [7]): $$p = a_1 \left(1 - \frac{b_1}{T}\right)^n, \tag{1}$$

Roche-Antoine [8]): $$\ln p = a_2 + \frac{b_2}{T - c_2}, \tag{2}$$

---

[1]) H. Kamerlingh Onnes und S. Weber, Comm. Leiden Nr. 137b.

[2]) S. Weber, ebenda Nr. 150a.

[3]) Knudsen, Ann. d. Phys. (4) **29**, 184, 1909, und **32**, 838, 1910. Haber und Kerschbaum, ZS. f. Elektrochem. **20**, 296, 1914.

[4]) Haber und Kerschbaum, a. a. O.

[5]) Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski, ZS. f. Phys. **11**, 1, 1922.

[6]) W. H. Keesom berechnet nach der Formel von Scheel (Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 391, 1905) den Dampfdruck des Wassers über Eis bei $t = -180^0$ C ($\vartheta = 0{,}144$) zu 10^{-18} mm Hg ($\pi = 0{,}6 \cdot 10^{-23}$).

[7]) Herrmann, Compendium der mechanischen Wärmetheorie, Berlin 1879, S. 133. Bertrand, Thermodynamique, Paris 1887, S. 157.

[8]) Roche, Mém. de l'Inst. **10**, 227, 1831. Antoine, C. R. **107**, 681, 778, 836, 1888. Ann. chim. phys. (6) **22**, 281, 1891.

Biot[1]: $$\ln p = a_3 + b_3 \alpha^{T-m} + c_3 \beta^{T-m}, \tag{3}$$

v. d. Waals-Rankine-Dupré-Nernst[2]):

$$\ln p = a_4 + \frac{b_4}{T} + c_4 \ln T + d_4 T + \cdots \tag{4}$$

(v. d. Waals: $c_4 = 0$, $d_4 = 0$; Dupré-Hertz: $d_4 = 0$; oftmals wird auch nur $c_4 = 0$ gesetzt).

Rankine-Keesom-Bose[3]):

$$\ln p = a_5 + b_5 T^{-1} + c_5 T^{-2} + d_5 T^{-3}, \tag{5}$$

(Keesom: $d_5 = 0$ und häufig $c_5 = -b_5$).

Die Formeln (1) bzw. (2) führen auf den Dampfdruck $p = 0$ bei endlichen Temperaturen $T = b_1$ bzw. $T = c_2$ (bei negativem b_2). Formel (3) führt bei keiner Temperatur auf den Druck $p = 0$ und die Formeln (4) bzw. (5) ergeben $p = 0$ bei $T = 0$, wenn b_4 bzw. d_5 negativ ist.

Es hat sich nun gezeigt, daß von den angeführten Formeln für die Darstellung der Spannungskurven bei tiefen Temperaturen und sehr kleinen Drucken die Formel (4) am besten geeignet ist. Dabei werden im Gebiet tiefster Temperaturen die Glieder mit $\ln T$ und T gegen das Glied mit $1/T$ immer stärker zurücktreten, so daß für kleinste Drucke die van der Waalssche Form

$$\ln p = a'_4 + \frac{b'_4}{T} \tag{4a}$$

resultiert.

Für die in einem besonders weiten Gebiet untersuchte Kohlensäure erhält man beispielsweise folgendes Bild:

Tsuruta[4]) setzte zwischen $t = 0^0$ und dem kritischen Punkt

$$p_{\mathrm{Atm}} = 34{,}3 + 0{,}8739\, t + 0{,}01135\, t^2.$$

Diese Formel würde $p = 0$ für $T_1 = 235^0$ ergeben, so daß sie für $t < 0^0$ sicher bald nicht mehr zu brauchen ist.

---

[1]) Biot, Connaissance des Temps 1839. Additions S. 19, 1844. Add. S. 3.

[2]) v. d. Waals, Versl. Amsterdam, Juni 1903; M. Planck, Thermodynamik, 4. Aufl., S. 275—277; Rankine, Phil. Mag. (4) **31**, 199, 1866; Kirchhoff, Pogg. Ann. **104**, 612, 1858; Dupré, Ann. chim. phys. (4) **3**, 76, 1864; H. Hertz, Wied. Ann. **17**, 193, 1882; Nernst, Gött. Nachr. 1906, Heft 1, Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 795—797, 1921.

[3]) Keesom, Comm. Leiden Nr. 88, S. 53; Starkweather, Amer. Journ. of Sc. (4) **7**, 139, 1899; Bose, Phys. ZS. **8**, 944, 1907.

[4]) K. Tsuruta, Journ. de phys. (3) **2**, 272, 1893.



Mollier[1]) faßte die von Amagat[2]) gemessenen Dampfspannungen von CO_2 in die Formel

$$p = C\left(\frac{T}{100} - 1\right)^{4,525},$$

aus welcher man $p = 0$ für $T_1 = 100^0$ findet.

Schließlich setzte Bertrand in seiner Formel (1) für CO_2 $n = 50$ und $b_1 = 35,0$ so daß hier für $p = 0$ der Wert $T_1 = b_1 = 35^0$ resultiert[3]). Bertrand fand, daß b_1 und n häufig in ziemlich weiten Grenzen im reziproken Verhältnis geändert werden können, wobei die Versuchswerte gleich gut wiedergegeben werden, daß der Anschluß aber im allgemeinen um so besser wird, je höher der Exponent n gewählt wird. Mit $b_1 n = \varkappa$ folgt dann aus (1)

$$p = a_1\left(1 - \frac{\varkappa}{n\,T}\right)^n = a_1\left[\left(1 - \frac{\varkappa}{n\,T}\right)^{-\frac{n\,T}{\varkappa}}\right]^{-\frac{\varkappa}{T}}.$$

Läßt man jetzt n unbegrenzt wachsen, so liefert die eckige Klammer den Grenzwert e und die untere Temperaturgrenze der Dampfspannungskurve sinkt auf $T_1 = b_1 = 0^0$. Die Bertrandsche Formel (1) geht dabei in die van der Waalssche (4a) über, was sehr bezeichnend ist.

Die Versuche lehren, daß auch die aus der Mollierschen Formel berechnete Temperaturgrenze $T_1 = 100^0$ sicher zu hoch liegt. Kamerlingh Onnes und S. Weber[4]) konnten bei $T = 90,09^0$ noch eine Dampfspannung von 0,008 Bar[5]) über fester CO_2 messen. Da sämtliche Versuchswerte dieser Forscher, die einen Bereich von sechs Zehnerpotenzen des Drucks umfassen, durch die Formel (4) sehr gut wiedergegeben werden, so darf wohl besonders nach tiefen reduzierten Temperaturen eine weitgehende Extrapolation vorgenommen werden. Auf diese Weise erscheint es wahrscheinlich, daß der Dampfdruck erst im absoluten Nullpunkt der Temperatur vollständig verschwindet[6]). Die Berührung der Dampfdruckkurve mit der T-Achse ist hierbei

---

[1]) Mollier, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie, 2, 69, 1895.

[2]) Amagat, C. R. 1891 und 1892.

[3]) Für verschiedene andere Stoffe fand Bertrand $b_1 = T_1$ zwischen $8,6^0$ (N_2O) und 135^0 (S).

[4]) K. Onnes und S. Weber, Comm. Leiden Nr. 137 b; ferner S. Weber, ebenda Nr. 137 c.

[5]) 1 Atmosphäre = 1,01321. 10^6 Bar.

[6]) Bertrand setzt übrigens für einige Stoffe (z. B. Hg) $p = a\left(\frac{T}{T+b}\right)^n$ mit $n = 50$; hier wird $p = 0$ auch erst für $T = 0$.

eine sehr innige. Nach Formel (1) verschwinden an der Berührungsstelle $T_1 = b_1$ die ersten n Differentialquotienten von $\frac{dp}{dT} = 0$ bis $\frac{d^n p}{dT^n} = 0$ (nach Bertrand $n = \sim 50$). Die Formel (4a) [und auch allgemein die Formel (4)] gibt dann mit $n = \infty$ eine Berührung von unendlich hoher Ordnung, so daß die Drucke in der Nähe von $T = 0$ jedenfalls unmeßbar klein werden. Das Nichtvorhandensein einer schroffen Verdampfungsgrenze wird besonders auch von Kamerlingh Onnes und Keesom[1]) angenommen.

Da die van der Waalssche Formel (4a) bei höheren reduzierten Temperaturen größere Abweichungen von den gemessenen Werten ergibt, so hat man versucht, durch Zusatzglieder einen besseren Anschluß zu erreichen. Die diesbezüglichen Überlegungen hängen mit der Größe der Verdampfungswärme zusammen, auf die wir im nächsten Abschnitt eingehen werden. Durch Hinzufügen eines Gliedes mit $\ln T$ (Kirchhoff-Rankine-Dupré-Hertz), oder eines solchen mit T[2]), oder noch weiterer mit T^2 $T^3 \ldots$[3]), oder schließlich von Gliedern mit $\ln T$ und T (Nernst) kann man, allerdings auf Kosten einer größeren Zahl empirischer Konstanten, den Anschluß über ein weites Gebiet wesentlich verbessern.

Eine Dampfspannungsformel mit nur drei Konstanten

$$\ln p = a_6 + \frac{b_6}{T^n}, \tag{6}$$

in welcher a_6 für alle Stoffe den gleichen Wert haben soll, gab Henglein[4]). Auch diese Formel, auf die wir noch zurückkommen werden, liefert mit negativem b_6 $p = 0$ für $T = 0$. Schließlich ist noch zu Gleichung (5) folgendes kritisch zu bemerken:

Verzichtet man auf das Glied mit T^{-3} (Wrede-Rankine-Keesom) so muß, wenn die Formel auch für tiefe reduzierte Drucke und Temperaturen gelten soll, der Koeffizient c_5 negativ sein. Andern-

---

[1]) Kamerlingh Onnes und Keesom, Enc. Math. Wiss., Art. V, **10**, 866, 1912; Fußn. 790, S. 870; Fußn. 801, S. 915; Comm. Leiden **11**, Suppl. 23.

[2]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 152b (für Neon); P. G. Cath, Comm. Leiden Nr. 152d (für N_2 und O_2); R. Plank, ZS. f. techn. Phys. **3**, 1, 1922; v. Jüptner, ZS. f. phys. Chem. **60**, 101, 1907.

[3]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 152a (für H_2); Palocios Martinez und Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 156b (für H_2).

[4]) F. A. Henglein, ZS. f. phys. Chem. **98**, 1, 1921. Diese Form wurde mit $n = 3/2$ auch schon von Pilling, Phys. ZS. **10**, 162, 1909 vorgeschlagen, noch früher von Unwin, Phil. Mag. **21**, 299, 1886, für H_2O mit $n = 1{,}25$.

falls würde für $T = 0$ $p = \infty$ werden. Ferner muß b_5 dasselbe Vorzeichen haben wie c_5, also auch negativ sein, weil die Formel sonst für eine bestimmte Temperatur ein Minimum des Dampfdruckes ergibt. Die Anwendungen der gekürzten Formel (5) entsprechen aber diesen Forderungen nicht [1]) und können sich daher nur auf den Bereich höherer reduzierter Temperaturen erstrecken.

Wendet man die vollständige Formel (5) an (Rankine-Bose), so muß aus denselben Gründen wie oben erstens d_5 negativ sein und zweitens auch b_5 negativ sein [2]). Auch diese Bedingungen sind aber in den zahlreichen Anwendungen [3]) der vollständigen Formel nicht erfüllt, so daß der Ansicht Boses zugestimmt werden muß, nach welcher Gleichung (5) nur den mittleren und oberen Teil der Dampfspannungskurve gut wiedergibt und in diesem Gebiet allerdings selbst der Formel (4) überlegen ist. Für Extrapolationen nach der unteren Grenze der Dampfdruckkurve kommt nur die Formel (4) bzw. (4a) ernstlich in Betracht. Dieselbe lehrt aber, daß der Dampfdruck $p = 0$ mathematisch streng genommen erst bei $T = 0$ erreicht wird. Die Dampfdruckkurve berührt dabei aber die T-Achse so innig, daß tatsächlich schon bei endlichen Temperaturen der Dampfdruck unter jede meßbare Größe herabsinkt.

Da der Dampfdruck nach Gleichung (4) viel rascher sinkt, als die Temperatur, so steigt das spezifische Volumen v_{Dampf} von trocken gesättigtem Dampf mit sinkender Temperatur unbegrenzt, und die Zustandsgleichung idealer Gase $p\, v_{\mathrm{Dampf}} = R\, T$ gilt um so genauer, je tiefer die Temperatur ist [4]). Der unbestimmte Wert $v_{\mathrm{Dampf}} \left(\begin{smallmatrix} p = 0 \\ T = 0 \end{smallmatrix}\right)$ wird unendlich groß, was man durch Logarithmieren der Zustands-

---

[1]) K. Onnes und Keesom, Comm. Leiden Nr. 137 d (für H_2).

[2]) Sollen Extremwerte von p auch bei negativem T ausgeschlossen sein und nur noch für imaginäre T möglich sein, so muß nicht nur $b_5\, d_5 > 0$, sondern noch $b_5\, d_5 > c_5^2/3$ erfüllt sein.

[3]) Bose, a. a. O. In allen Beispielen ist d_5 positiv und b_5 negativ. C. A. Crommelin, Comm. Leiden Nr. 138 c und 140 a (für flüssiges und festes Argon). Beim festen Argon ist d_5 positiv angegeben und nur beim flüssigen Argon wird d_5 negativ. K. Onnes und S. Weber, Comm. Leiden Nr. 147 b (für He). Die Messungen reichen hier bis 1,35° K. Die Formel (5) mit den von diesen Forschern vorgeschlagenen Konstanten liefert aber ein Dampfdruckminimum bei etwa 1,265° K. Die Formel erscheint hier wenig geeignet. Die Verfasser betonen auch die ungenügende Übereinstimmung im ganzen untersuchten Gebiet. Eine übersichtliche Zusammenstellung der Koeffizienten der Dampfdruckformeln findet sich bei W. H. Keesom, Festschrift Kamerlingh Onnes gewidmet, Leiden 1922, S. 124, 125.

[4]) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 161 und 170.

gleichung und Einsetzen der Gleichung (4a) sofort nachweisen kann. Die molare Konzentration von trocken gesättigtem Dampf wird also bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt unendlich klein. Diese Tatsache ist für die folgenden Überlegungen sehr wesentlich.

2. Der Grenzwert der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt. Die Größe der Verdampfungswärme r hängt mit der Spannungskurve und der Zustandsgleichung auf das engste zusammen. Die verbindende Gleichung von Clausius-Clapeyron

$$r = T\,(v_{\mathrm{Dampf}} - v_{\mathrm{kond}})\,\frac{d\,p}{d\,T} \tag{7}$$

geht für tiefe reduzierte Temperaturen unter Vernachlässigung von v_{kond} gegen v_{Dampf} und Anwendung der Zustandsgleichung idealer Gase in die vereinfachte Form

$$r = R\,T^2\,\frac{d\ln p}{d\,T} \tag{7a}$$

über. Es hängt also das Gesetz der Verdampfungswärme nur noch vom Gesetz der Dampfdruckkurve ab.

Suchen wir nun einen allgemeinen Ausdruck für den Wert r_0, den die Verdampfungswärme bei $T = 0$ (und also auch $p = 0$) annimmt. Bezeichnen wir die Entropie des Kondensats und des Dampfes in koexistierenden Zuständen mit s_{kond} und s_{Dampf}, so wird allgemein

$$r = T\,(s_{\mathrm{Dampf}} - s_{\mathrm{kond}}).$$

Für tiefe reduzierte Temperaturen gilt nun im Gaszustand

$$s_{\mathrm{Dampf}} = c_p \ln T - R\ln p + \mathrm{const}, \tag{7b}$$

also

$$r = c_p\,T\ln T - R\,T\ln p + T\,.\,\mathrm{const} - T\,.\,s_{\mathrm{kond}}.$$

Für $T = T_0 = 0$ und $p = p_0 = 0$ wird dann, da s_{kond} auf jeden Fall endlich bleibt (oder Null wird),

$$r_0 = -R\,T_0 \ln p_0 \ldots \tag{8}$$

Dieser allgemeine Ausdruck ist unbestimmt, und es fragt sich, ob der tatsächliche Wert von r_0 Null, endlich oder unendlich groß wird. Mit dieser Frage befaßte sich E. Ariès in einer Reihe von Aufsätzen, die zu einer Polemik mit G. Bruhat führten[1]). Durch mathematisch unzulässige Grenzbetrachtungen leitet er aus Gleichung (7a) die Werte

[1]) E. Ariès, C. R. **164**, 343, 477, 593, 774, 986, 1917; **171**, 456 u. 986, 1920.



$r_0 = RT_0 = 0$ und $r_0/T_0 = s_{0\,\mathrm{Dampf}} - s_{0\,\mathrm{kond}} = R$ ab [1]). Der ganze Ton von Ariès' Arbeiten, insbesondere sein geringschätziges Urteil über die bahnbrechenden Arbeiten deutscher Forscher (M. Planck, Nernst) auf diesem Gebiet, schließt den Charakter einer ernst zu nehmenden Forschung aus [2]).

Wir wollen nun untersuchen, auf welchen Wert von r_0 die im vorigen Abschnitt untersuchten Dampfspannungsformeln (4), (5) und (6) führen. Gleichung (4) liefert mit (8)

$$r_0 = -R \, . \, b_4, \tag{8a}$$

also einen endlichen positiven Wert, weil b_4, wie wir schon früher bemerkten, stets negativ sein muß (sonst würde für $T = 0$ $p = \infty$). Auf den gleichen Wert führt natürlich auch die Gleichung (7a) mit Gleichung (4). Dieses Resultat ist gänzlich unabhängig davon, ob in Gleichung (4) die Koeffizienten c_4 und d_4 verschwinden oder nicht. Der Wert r_0 bleibt hier immer endlich.

Gleichung (5) führt mit den im vorigen Abschnitt festgelegten Vorzeichen für die Koeffizienten auf den Wert $r_0 = +\infty$ (andernfalls auf $r_0 = -\infty$). Ihre Anwendbarkeit auf tiefste Temperaturen ist aber bereits im vorigen Abschnitt in Frage gestellt worden.

Gleichung (6) schließlich führt mit (7a) auf

$$r = -R b_6 n T^{1-n}.$$

Die Größe des Grenzwertes r_0 für $T = 0$ hängt hier also von der Wahl des Exponenten n ab. Mit $n = 1$ wird r_0 endlich [Gleichung (6) wird dann identisch mit (4a)]. Mit $n < 1$ wird $r_0 = 0$ und mit $n > 1$ wird $r_0 = +\infty$ (weil b_6 natürlich negativ sein muß). Gleichung (6) bietet also je nach der Größe von n alle nur denkbaren Möglichkeiten für r_0. Nun ist es klar, daß r_0 grundsätzlich für alle Stoffe entweder Null oder endlich oder unendlich werden muß. Mit anderen Worten, es müßte der Exponent n in Gleichung (6) für alle Stoffe entweder größer oder kleiner als 1 sein. Indessen zeigen die Berechnungen

---

[1]) Aus der Schreibweise der Gleichung (7a) $r = RT \dfrac{\frac{dp}{dT}}{\frac{p}{T}}$ und der richtigen Schlußfolgerung, daß sich die Werte $\frac{p}{T}$ und $\frac{dp}{dT}$ für $p = 0$ und $T = 0$ demselben Grenzwert nähern, kann nicht geschlossen werden, daß $r_0 = RT_0$ wird, weil die beiden Grenzwerte den Wert Null haben, so daß deren Verhältnis wieder unbestimmt wird.

[2]) Vgl. auch die Kritik von Verschaffelt, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 42a, S. 5, Fußnote 2.

Hengleins, daß n für die einzelnen Stoffe sowohl Werte unter 1 wie auch über 1 annimmt [1]). Dieses Verhalten schließt unseres Erachtens die Anwendbarkeit von Gleichung (6) auf den unteren Teil der Dampfspannungskurve aus, während die Gleichung im mittleren und oberen Teil zweifellos eine sehr gute Interpolationsformel darstellt. Ihr Charakter entspricht also demjenigen von Gleichung (5).

Es erscheint jetzt noch wahrscheinlicher, daß die Dampfspannungskurve für tiefe reduzierte Temperaturen nur durch eine Gleichung von der Form (4) richtig wiedergegeben wird, die auf den endlichen Grenzwert (8a) für die Verdampfungswärme führt.

Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials kann die Frage nach der Größe des Grenzwertes r_0 nicht mit Sicherheit beantwortet werden, weil exakte Messungen der Verdampfungswärme unterhalb $\vartheta = 0{,}4$ kaum vorliegen. Man kann aber noch die van der Waalssche Hauptzustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a_w}{v^2}\right)\left(v - b_w\right) = RT$$

zu Rate ziehen, die sich qualitativ oft genug als zuverlässiger Wegweiser erwiesen hat. Die gesamte Verdampfungswärme r setzt sich aus der inneren r_i und äußeren $r_e = p\ (v_{\text{Dampf}} - v_{\text{kond}})$ zusammen. Für tiefe reduzierte Temperaturen ($\vartheta < 0{,}5$) kann stets $r_e = RT$ gesetzt werden, so daß $r_{e_0} = 0$ wird. Daraus folgt $r_0 = r_{i_0}$. Nun folgt aus der van der Waalsschen Gleichung [2])

$$r_i = \int\limits_{v_{\text{kond}}}^{v_{\text{Dampf}}} \frac{a_w}{v^2}\, dv = a_w \left(\frac{1}{v_{\text{kond}}} - \frac{1}{v_{\text{Dampf}}}\right).$$

Für $T = 0$ (und $p = 0$) wird $v_{0\,\text{Dampf}} = \infty$, so daß sich für $r_{i_0} = r_0$ der endliche Grenzwert

$$r_0 = \frac{a_w}{v_{0\,\text{kond}}} = \frac{a_w}{b_w} = \frac{27}{8} R T_k$$

---

[1]) a. a. O. Für H_2O (flüssig und fest), Hg, NH_3, Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigsäure, Zink, Cadmium, Natriumbromid und N_2 (fest) $n > 1$, dagegen für He und N_2 (flüssig) $n < 1$. Nach einer von mir angestellten Überschlagsrechnung wird auch für H_2 $n < 1$, was wegen des von Henglein hervorgehobenen Parallelismus von n zur Troutonschen Konstante nicht anders zu erwarten war. Danach wäre also z. B. für N_2 $r_{0\,\text{flüss}} = 0$ und $r_{0\,\text{fest}} = \infty$, was keinesfalls zutreffen kann.

[2]) G. Bakker, Diss. Amsterdam, ZS. f. phys. Chem. **12**, 670, 1893; **18**, 519, 1895; Nernst, Theoret. Chemie, 8. bis 10. Aufl., 1921, S. 250.



ergibt, in qualitativer Übereinstimmung mit der aus Gleichung (4) folgenden Gleichung (8a)[1]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Grenzwert der Verdampfungswärme r_0 höchstwahrscheinlich einen endlichen Wert besitzt. Es liegt jedenfalls zunächst kein zwingender Grund vor, $r_0 = 0$ zu setzen. Wir möchten aber betonen, daß dieser Grenzwert keine reale Bedeutung besitzt (was besonders aus den Ausführungen des nächsten Abschnittes hervorgehen wird), sondern nur einen Rechnungsgrenzwert darstellt.

Ist r_0 endlich, so muß die Entropieänderung bei der Verdampfung bzw. Sublimation bei $T = 0$ und damit auch die Entropie $s_{0\,\mathrm{Dampf}}$ selbst positiv unendlich werden.

3. Allgemeines Verhalten von Gasen und Dämpfen bei den tiefsten Temperaturen. a) Die Betrachtungen des ersten Abschnitts führten zu dem Ergebnis, daß der Druck von gesättigtem Dampf bei sehr tiefen reduzierten Temperaturen beliebig klein wird und daß jedenfalls für $T = 0$ auch $p = 0$ wird. Da der Dampf mit zunehmender Verdünnung die Gasgesetze immer genauer erfüllt, so läßt sich dieses Ergebnis auch aus der Gasgleichung $pv = RT$ herauslesen.

Diese Feststellung, die heute kaum auf Widerspruch stoßen wird, hat aber weitgehende Folgen. Der Druck des gesättigten Dampfes ist bekanntlich der höchste Druck, der in einer Gasphase bei einer gegebenen Temperatur (unterhalb der kritischen) herrschen kann. Beim Versuch, den Druck weiter zu steigern, würde sofort Kondensation einsetzen. Daraus folgt dann aber, daß die Gasphase bei den tiefsten reduzierten Temperaturen überhaupt nur in stärkster Verdünnung auftreten kann und daß jedenfalls bei $T = 0$ ganz allgemein der Gasdruck nur $p = 0$ sein kann. Für die Gasphase gilt also das

---

[1]) Geht man nicht von r_i, sondern von r selbst aus, so erhält man aus der van der Waalsschen Gleichung bekanntlich $r = RTln\,\frac{v_{\mathrm{Dampf}} - b}{v_{\mathrm{kond}} - b}$ oder

$$r = RTln\,\frac{p + \frac{a}{v^2_{\mathrm{kond}}}}{p + \frac{a}{v^2_{\mathrm{Dampf}}}}.$$

Vernachlässigt man im Logarithmus bei sehr tiefen Temperaturen im Nenner $\frac{a}{v^2_{\mathrm{Dampf}}}$ gegen p und im Zähler p gegen $\frac{a}{v^2_{\mathrm{kond}}}$, so wird $r = RTln\,\frac{a}{v^2_{\mathrm{kond}}} - RTlnp$ und infolgedessen für $T = 0$ $r_0 = -RT_0lnp_0$ wie in Gleichung (8). Dieser Weg führt aber zu keinem bestimmten Ausdruck für r_0.



Gesetz: **Im absoluten Nullpunkt der Temperatur herrscht das absolute Vakuum.**

Von Zustandsänderungen eines Gases beim absoluten Nullpunkt, kann also jedenfalls nicht gesprochen werden. Es gibt da nur einen Zustand, der überdies nur ein ideeller Grenzzustand ist. Im absoluten Nullpunkt gibt es grundsätzlich keinen Unterschied zwischen Gas und Dampf.

Unter diesem Gesichtswinkel muß man der Dampfdruckkurve des Heliums eine besondere Bedeutung einräumen. Die Drucke von gesättigtem Heliumdampf sind die höchsten Drucke, die sich bei den betreffenden Temperaturen in irgend einer Gasphase überhaupt verwirklichen lassen. Wenn also Helium z. B. bei $T = 4{,}2^0$ K unter Atmospärendruck siedet, so ist für $T < 4{,}2^0$ ein Gasdruck von 760 mm Hg überhaupt nicht mehr realisierbar [1]).

Wenn wir ein System von endlichen Abmessungen bis auf $T = 0$ abkühlen könnten, so würden sämtliche darin enthaltenen Stoffe nur im kondensierten Zustand vertreten sein und die Gasphase hätte den Druck $p = 0$, das heißt, das kondensierte System würde sich im absoluten Vakuum befinden.

b) Die bisherigen Betrachtungen können nun in Beziehung zum Nernstschen Wärmetheorem gebracht werden. Dieses ist bekanntlich zunächst auf kondensierte Systeme beschränkt worden [2]) und hat sich da als außerordentlich fruchtbar erwiesen. Es war von vornherein klar, daß ein Satz von so fundamentaler Bedeutung entweder unbeschränkte Gültigkeit haben mußte, oder überhaupt nicht aufrecht erhalten werden konnte. Eine direkte Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf Gase stieß aber auf Widersprüche. In der Hauptgleichung

$$A = H + T \frac{\partial A}{\partial T}, \tag{9}$$

---

[1]) Das gilt zunächst für die Anwesenheit nur eines Kondensats, z. B. des Heliums. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kondensaten anderer Stoffe würde deren Partialdruck hinzutreten. Es ist aber leicht einzusehen, daß der Gesamtdruck dadurch nicht irgendwie merklich geändert werden würde. Die größte Änderung würde durch Anwesenheit von kondensiertem H_2 bedingt werden. Bei der kritischen Temperatur von Helium ($5{,}2^0$ K) beträgt aber der Dampfdruck von H_2 nur etwa 10^{-7} Atm. (extrapoliert nach der Formel von Verschaffelt, Comm. Leiden Nr. 156 b, S. 41). Für alle anderen Stoffe würde der zusätzliche Partialdruck noch um einige Zehnerpotenzen kleiner sein.

[2]) Nernst, Gött. Nachr. 1906, 1; Sitz. Ber. d. Preuß. Akad. vom 20. Dezember 1906.

in welcher H die Wärmetönung und A die maximale Arbeit darstellt [1]), wird bei idealen Gasen, die der Zustandsgleichung $pv = RT$ folgen, für $T = 0$ der Wert $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0$ nicht Null, sondern unendlich groß. Die A-Kurve hat also keine horizontale, sondern eine vertikale Tangente. Auch die Beziehungen $A_0 = H_0$ und $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_0$ haben für ideale Gase keine Gültigkeit.

Dieses Verhalten idealer Gase gegenüber dem neuen Wärmetheorem wurde in prinzipieller Hinsicht recht unbefriedigend empfunden [2]). In der Theorie der „Gasentartung" glaubte man dann den Ausweg aus diesem Dilemma gefunden zu haben [3]). Die Gase sollten, wenn sie bei konstantem Volumen unter Vermeidung von Kondensation hinreichend stark abgekühlt werden, in einen Zustand verschwindend kleiner Wärmekapazität gelangen und sich dann ähnlich wie amorphe feste Körper verhalten. Diese Gasentartung sollte um so früher (d. h. bei um so höheren Temperaturen) einsetzen, je größer die Gasdichte ist. Dementsprechend sollten sich gesättigte Dämpfe, deren Dichte mit abnehmender Temperatur sehr stark abfällt, dem Einfluß der Entartung mit sinkender Temperatur immer mehr entziehen. Ich habe mich mit dieser Art von „Gasentartung" niemals befreunden können aus dem einfachen Grunde, weil ich das Zustandsgebiet in dem sie Platz greifen sollte, nie finden konnte. Bei den tiefsten Temperaturen, um die es sich hier für die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems handelt, kann angenommen werden, daß die kritische Temperatur für alle Gase unterschritten sein wird. Wenn wir ein Gas bei konstantem Volumen bis unter die kritische Temperatur abkühlen, so kann man zwei Fälle unterscheiden:

1. $v > v_k$. Dann kann die Abkühlung so weit getrieben werden, bis die Grenzkurve (Liquid-Gas bzw. Solid-Gas Konnodale) erreicht wird, woselbst Kondensation eintritt (die vermieden werden sollte) und sich das Gas also in ein Kondensat trennt, für welches das Nernstsche Wärmetheorem so wie so erfüllt ist und in einen gesättigten Dampf,

---

[1]) Für Vorgänge bei konstantem Volumen ist H die Änderung der inneren Energie U und A die Änderung der freien Energie $F = u - Ts$. Für Vorgänge bei konstantem Druck ist H die Änderung der Wärmefunktion (des Wärmeinhalts) $i = u + pv$ und A die Änderung des thermodynamischen Potentials $\Phi = i - Ts$. In beiden Fällen ist $\frac{\partial A}{\partial T}$ die negative Änderung der Entropie des Systems.

[2]) Nernst, „Neuer Wärmesatz", S. 156.

[3]) Daselbst S. 157 u. ff.



der sich aber nach dem Vorhergesagten bei weiterer Abkühlung der Entartung immer mehr entzieht, so daß bei Annäherung an $T = 0$ das Zustandekommen der Entartung immer unwahrscheinlicher wird.

2. $v < v_k$. Wenn man in diesem Gebiet von hohen Drucken und von Temperaturen oberhalb der kritischen ausgeht und das Gas bei konstantem Volumen abkühlt, so findet der bekannte kontinuierliche Übergang in den kondensierten Zustand statt. Am Ende haben wir dann aber bei sehr tiefen Temperaturen, weit unterhalb der kritischen, nicht ein entartetes Gas, das sich wie ein kondensierter Körper verhält, sondern zweifellos ein ganz normales Kondensat. Auch die Zwischenstufen dieses kontinuierlichen Überganges können das Gebiet der „Gasentartung“ nicht decken, weil sonst die Entartung bei tieferen Temperaturen wieder aufhören müßte.

Welches Zustandsgebiet bleibt aber dann noch für die Gasentartung übrig?

Die bisherigen Beschränkungen für das Nernstsche Wärmetheorem entfallen aber sofort, wenn wir uns jetzt nochmals vergegenwärtigen, daß der Gaszustand bei den tiefsten Temperaturen nur noch in ungeheurer Verdünnung denkbar ist und daß bei $T = 0$ der Gasdruck verschwindet. Das ist aber gleichbedeutend damit, daß es bei $T = 0$ überhaupt keinen Gaszustand mehr gibt, sondern nur noch den kondensierten Zustand. Wenn sich also das Nernstsche Wärmetheorem für seine Aussagen über das Verhalten gewisser Zustandsfunktionen im absoluten Nullpunkt auf kondensierte Systeme beschränkt hat, so war das in Wirklichkeit gar keine Beschränkung, da alle wirklich möglichen Zustände der Materie darin enthalten waren.

Wenn überhaupt von einer Gasentartung gesprochen wird, so kann das nur in diesem letzten Sinne der Fall sein, und zwar so, daß die Entartung nicht mit zunehmender Gasdichte, sondern mit abnehmender Dichte bei der Annäherung an $T = 0$ fortschreitet. Wir werden hierauf noch kurz zurückkommen.

Die von Nernst bei der Besprechung seiner Gasentartung formulierte Grundannahme[1]), daß bei Gasen endlicher Dichte

$$\lim \frac{\partial A}{\partial T} = 0 \text{ (für } T = 0)$$

sei, muß jedenfalls fallen gelassen werden, weil es Gase endlicher Dichte bei $T = 0$ nicht gibt.

Nach dem Vorhergesagten kann es bei $T = 0$ auch keine Gasreaktionen, sondern nur noch kondensierte Reaktionen

[1]) Nernst, Neuer Wärmesatz, S. 158.

geben. In diesem Zusammenhang kann folgende Betrachtung angestellt werden:

Für eine Gasreaktion mit n Reaktionsteilnehmern vor und nach der Reaktion wird in Gleichung (9) $-\frac{\partial A_{gas}}{\partial T} = \sum n s$, wobei die Summe algebraisch zu nehmen ist. Mit Gleichung (7b) wird also

$$T \frac{\partial A_{gas}}{\partial T} = -T \sum n (c_p \ln T - R \ln p + const)$$

und folglich bei $T = T_0 = 0$ wegen (8)

$$T_0 \left(\frac{\partial A_{gas}}{\partial T}\right)_0 = \sum n R T_0 \ln p_0 = -\sum n r_0;$$

setzt man das in Gleichung (9) ein, so wird

$$A_{0\,gas} = H_{0\,gas} - \sum n r_0 = H_{0\,kond}.$$

Da aber für kondensierte Systeme $H_{0\,kond} = A_{0\,kond}$, so folgt

$$A_{0\,gas} = A_{0\,kond}, \tag{10}$$

d. h. beim absoluten Nullpunkt ist die maximale Arbeit der Gasreaktion identisch mit derjenigen der kondensierten Reaktion. In unserem Sinne ist das so zu deuten, daß die Gasreaktion automatisch in die kondensierte Reaktion übergeht, weil die ganze Gasphase verschwindet.

Die Verdampfungswärme r_0 für $T = 0$ ist dann natürlich auch keine reale kalorische Größe mehr, sondern, wie wir bereits am Schluß des vorigen Abschnittes sagten, nur ein rechnerischer Grenzwert [1]).

Man kann nun weitergehend nachweisen, daß es nicht nur für $T = 0$, sondern auch für sehr niedrige, aber doch endliche Temperaturen [2]) weder Gasreaktionen noch überhaupt einen Gaszustand (im normalen gaskinetischen Sinne) geben kann. Zu diesem Zweck wollen wir die höchstmögliche Gaskonzentration einiger Stoffe (das ist die Konzentration des gesättigten Dampfes $1/v_{Dampf}$) bei den tiefsten Temperaturen unterhalb der kritischen berechnen.

---

[1]) Wenn die Gasphase nun bei $T = 0$ völlig verschwindet, dann könnte man geneigt sein, anzunehmen, daß es einer unendlich großen Wärmemenge bedarf, um bei dieser Temperatur die Verdampfung oder Sublimation zu bewerkstelligen. Es würde danach ein Wert $r_0 = \infty$ erwartet werden, während die Betrachtungen des vorigen Abschnittes einen endlichen positiven Wert von r_0 wahrscheinlicher machten. Dieser scheinbare Gegensatz wird sofort überbrückt, wenn wir bedenken, daß das Kondensat bei $T = 0$ ein System von unendlich kleiner Wärmekapazität darstellt, so daß endliche Wärmemengen auf dasselbe die gleichen Wirkungen ausüben, wie unendlich große Wärmemengen auf ein System von endlicher Wärmekapazität. Wir können daher auch hier an dem endlichen Wert von r_0 festhalten.

[2]) Für Helium nur einige Zehntel Grad K, für H_2 einige ganze Grade K und für die übrigen Stoffe sogar einige Zehner Grade.

Die Konzentration $\frac{1}{v_{\text{Dampf}}}$ in Mol pro 1 cbm beträgt

$$\frac{1}{v_{\text{Dampf}}} = \frac{10^7}{821} \frac{p_{\text{Atm}}}{T},$$

wenn p in Atmosphären (760 mm Hg) gemessen wird. In einem Mol sind aber $N = 6{,}046 \cdot 10^{23}$ Moleküle enthalten[1]). Die Konzentration in Molekülen pro Kubikmeter wird also

$$\frac{1}{v_{\text{Dampf}}} = 7{,}39 \cdot 10^{27} \frac{p_{\text{Atm}}}{T} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cbm}}.$$

Man erhält also z. B. für $T = 1^0$ K

$$\frac{1}{v_{\text{Dampf}}} = 7{,}39 \cdot 10^{27} p_{\text{Atm}} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cbm}}.$$

Der Dampfdruck von gesättigtem Wasserstoff bei $T = 1^0$ berechnet sich durch Extrapolation[2]) angenähert zu

$$p_{\text{Atm}} = 10^{-43},$$

und wir erhalten eine Konzentration von

$$\frac{1}{v_{\text{Dampf}}} = 7{,}39 \cdot 10^{-16} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cbm}},$$

so daß also auf $1{,}35 \cdot 10^{15}$ cbm nur ein einziges Molekül entfällt. Für alle anderen Gase (außer Helium) wird die Konzentration bei 1^0 K noch geringer. Für Helium ergibt sich durch gleiche Rechnung bei $T = 0{,}1^0$ K[3]) ein Raum von 10^{23} cbm für ein Molekül. Bei so geringen Konzentrationen ist aber der Ablauf von Gasreaktionen, deren Zustandekommen durch das Zusammenprallen reaktionsfähiger Moleküle bedingt ist, in endlichen Zeitabschnitten äußerst unwahrscheinlich. Der Zustand der Gasphase kann bei so geringen Konzentrationen auch nicht mehr als homogen aufgefaßt werden. Wenn sich in einem Raum, der von der Beobachtung umfaßt werden kann, nur noch einige Gasmoleküle oder gar nur noch ein einziges solches Molekül befindet, dann kann von den Eigenschaften der Gasphase, z. B. von ihrer Temperatur, der Dampfspannung, dem Ausdehnungskoeffizienten, der spezifischen Wärme, der Wärmeleitfähigkeit usw. nicht mehr gesprochen werden. Die Moleküle befinden sich auch nicht mehr im Zustand der ungeordneten Bewegung. Die Dampfspannung im Sinne der kinetischen Theorie verliert ihre Bedeutung.

---

1) Wir benutzen für die Loschmidtsche Zahl N den von Millikan ermittelten Wert.

2) Nach der Formel von Verschaffelt, Comm. Leiden Nr. 156b, S. 41.

3) Der Dampfdruck von He bei $0{,}1^0$ ist nach der Formel von Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten, Stuttgart 1912, S. 122, extrapoliert und berechnet sich zu $p_{\text{Atm}} = 10^{-49}$.

In diesem Zusammenhange sind die Ausführungen des ersten Abschnittes dahingehend zu ergänzen, daß die Dampfspannungsformeln (4) zwar ihre Gültigkeit behalten, sich aber bei den tiefsten Temperaturen auf keine realen Zustände mehr beziehen[1]).

Für diese von der bisher angenommenen gänzlich verschiedene Gasentartung wird man mit Hilfe der Quantentheorie und der Statistik die tatsächlichen endlichen Grenztemperaturen finden, unterhalb deren die homogene Gasphase nicht mehr existiert. Jedenfalls macht sich diese Gasentartung um so deutlicher bemerkbar, je geringer die Dichte wird, während die oben besprochene (in Wirklichkeit nicht existierende Gasentartung gerade bei großer Dichte am ehesten erwartet wurde.

c) Das Nernstsche Wärmetheorem umfaßt nach dem Vorhergesagten alle möglichen Zustände der Materie beim absoluten Nullpunkt. Es ist schon oft der Versuch gemacht worden, dieses Theorem aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik abzuleiten. Wir knüpfen für die weiteren Betrachtungen an eine Bemerkung von P. S. Epstein[2]) an, der durch eine geistvolle Überlegung nachgewiesen hat, daß jede Lösung der Adiabatengleichung

$$dQ = T\,ds = 0 \tag{11}$$

in der Flächenschar $s = const$ enthalten sein muß, weil man anderenfalls mittels unendlich langsamer adiabatischer Prozesse von einer Entropiefläche auf eine andere mit kleinerer Entropiekonstante gelangen könnte, was dem zweiten Hauptsatz widersprechen würde. Da nun aber auch $T = 0$ eine Lösung der Adiabatengleichung (11) darstellt, so findet Epstein, daß die Fläche $T = 0$ auch eine Fläche konstanter Entropie sein muß. Epstein formuliert den Satz: Die

[1]) Wir erkennen jedenfalls, daß es müßig ist, von den Eigenschaften der Dampfphase bei den tiefsten Temperaturen zu sprechen. Es ist meines Erachtens ein physikalischer Trugschluß, wenn man z. B. mit Nernst als erwiesen annimmt, daß die Verdampfungswärme bei den tiefsten Temperaturen ein Maximum besitzen muß, weil aus der Beziehung $\frac{dr}{dT} = c_{p\,\mathrm{Dampf}} - c_{p\,\mathrm{kond}}$ ausgehend von $T = 0$, wegen $c_{p_0\,\mathrm{kond}} = 0$ ein Anwachsen der Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur resultiert. Der starke Abfall und das Verschwinden der spezifischen Wärme im kondensierten Zustand erfolgt erst bei so tiefen Temperaturen, daß die Gasphase sich bereits in dem von uns skizzierten Zustand der Entartung bei äußerster Verdünnung befindet. Es scheint mir daher viel wahrscheinlicher, daß der Maximalwert der Verdampfungswärme mit dem ideellen Grenzwert r_0 für $T = 0$ zusammenfällt (vgl. meine Arbeit „Über das Verhalten gesättigter Dämpfe" in ZS. f. techn. Physik **3**, 7, 1922). Damit würde auch die Nernst sche Forderung, daß in der Spannungsformel (4) der Koeffizient c_4 stets positiv sein müsse, hinfällig werden.

[2]) Paul S. Epstein, Ann. d. Phys. (4) **53**, 76, 1917.

Zustände absoluten Nullpunktes der Temperatur sind zugleich Zustände konstanter Entropie.

Epstein glaubt aber, daß in diesem Satz das Nernstsche Theorem nicht enthalten sei, weil letzteres das Verschwinden der Entropieänderung für alle bei $T = 0$ verlaufenden Prozesse verlangt, während Epsteins Satz z. B. im Falle $s_0 = -\infty$ Entropieänderungen von endlichem Betrage zuläßt. Als Beispiel nennt Epstein das Verhalten idealer Gase. Dieser Auffassung kann aber nicht zugestimmt werden. Erstens würde für $T = 0$ nach unseren Ausführungen auch $p = 0$ werden, so daß der ideelle Grenzwert von s_0 für Gase positiv unendlich und nicht negativ unendlich wird. Zweitens sind bei einem idealen Gas von $T = 0$ Zustandsänderungen irgendwelcher Art und damit also auch Entropieänderungen nicht möglich, weil es bei $T = 0$ nur einen Zustandspunkt gibt. Schließlich hat der unendlich große Grenzwert der Entropie eines idealen Gases bei $T = 0$ gar keinen realen Sinn, weil dieser Grenzzustand weder realisierbar ist (Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes), noch überhaupt vorhanden ist (Verschwinden der Gasphase).

Im übrigen bezog sich aber das Nernstsche Theorem auch gar nicht auf den idealen Gaszustand, so daß Epstein ihn nicht heranziehen durfte, um einen Unterschied zwischen seinem Satz und dem Nernstschen Wärmetheorem zu konstruieren.

Wenn diese Betrachtung zutrifft, besteht dann überhaupt noch ein Unterschied zwischen der nur auf dem zweiten Hauptsatz basierenden Formulierung von Epstein und dem Theorem von Nernst? Wir möchten glauben, daß das nicht mehr der Fall ist.

d) Nernst hat sein Theorem auch noch so formuliert, daß in einem endlichen System der absolute Nullpunkt unerreichbar sei. Der thermodynamische Beweis, den Nernst[1]) hierfür gegeben hat, ist schon von mancher Seite diskutiert worden[2]) und befriedigt auch mich nicht. Um die Schwäche dieses Beweises zu erkennen, braucht man den von Nernst in der Druckvolumenebene betrachteten Carnotschen Kreisprozeß nur in die Temperaturentropieebene zu übertragen, wo er als Rechteck erscheint. Wenn nun die untere Isotherme immer tiefer herunterrücken und schließlich bei $T = 0$ mit der Entropieachse zusammenfallen würde, dann scheint zunächst in der Tat, daß hier das Perpetuum mobile zweiter Art vor-

1) W. Nernst, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1912, S. 134 und „Neuer Wärmesatz", S. 73.

2) Nernst gibt selbst eine Zusammenstellung dieser Diskussion in „Neuer Wärmesatz", S. 194—196.

liegen würde (Umwandlung der gesamten zugeführten Wärme in Arbeit, beide dargestellt durch die Rechtecksfläche zwischen den beiden Isothermen und den beiden Adiabaten, also thermischer Wirkungsgrad 1). Die Isotherme $T = 0$ wäre dann auf Grund des zweiten Hauptsatzes als unerreichbar zu erklären. Ein Perpetuum mobile zweiter Art würde aber hier bei Erreichung des absoluten Nullpunktes trotzdem nicht verwirklicht werden, weil die Entropie im absoluten Nullpunkt nur einen bestimmten konstanten Wert haben kann (was man entweder mit Nernst postulieren oder mit Epstein aus dem zweiten Hauptsatz ableiten kann). Damit würden aber die beiden Adiabaten zusammenfallen müssen, und die Rechtecksfläche, welche die aufgewendete Wärme und die gewonnene Arbeit darstellt, schrumpft auf Null zusammen. Der thermische Wirkungsgrad behält zwar den Grenzwert 1, aber wir erhalten ein Perpetuum mobile von der Intensität (Leistung) Null. Die Unmöglichkeit einer adiabatischen Abkühlung bis $T = 0$ ist also durch die Nernstsche Beweisführung noch nicht erbracht. Es wird vielmehr klar, daß der zweite Hauptsatz zunächst nur die Erfüllung einer der beiden Bedingungen:

1. Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes oder
2. Konstanz der Entropie im absoluten Nullpunkt

fordert, und da die zweite Bedingung nach dem Vorhergesagten erfüllt ist, so braucht es die erste zunächst nicht zu sein. Verfolgt man aber den Gedankengang Epsteins[1]) weiter, so erkennt man leicht, daß die zweite Bedingung doch die erste in sich schließt: man kann durch Abkühlung auf irgend einer Adiabate $s_n = const$ nicht bis zum absoluten Nullpunkt gelangen, weil der Zustand $T = 0$ zugleich ein Zustand $s_0 = const$ ist und sich zwei Adiabaten $s_n = const$ und $s_0 = const$ nicht schneiden können (wegen der damit verbundenen Entropieabnahme).

Das Verhalten eines Stoffes bei adiabatischer Expansion bis zu sehr tiefen Temperaturen läßt sich z. B. in der T/S-Zustandsebene (Fig. 1) veranschaulichen. Darin ist die Grenzkurve $O A B_1 C K M B_2$ (kondensiert — Gas — Konnodale) stark ausgezogen.

Der linke Ast der Grenzkurve verläuft bei gewöhnlichen Temperaturen (etwa zwischen $\vartheta = 0{,}3$ und $\vartheta = 0{,}8$) angenähert als logarithmische Kurve, solange die spezifische Wärme des Kondensats nahezu konstant ist[2]). Würde die spezifische Wärme auch bei den tiefsten Temperaturen konstant bleiben, so würde die Grenzkurve nach links längs der punktierten Linie $B_1 D$ verlaufen und für $T = 0$ $s_0 = -\infty$ ergeben. Da die spezifische Wärme aber abnimmt, so wird die Grenzkurve von einem Punkte B_1 ab steiler nach $B_1 A$ verlaufen.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Bei der logarithmischen Kurve bleibt die Subtangente $T \frac{ds}{dT}$ konstant, ist aber gerade die spezifische Wärme.

Der letzte Teil AO ist eine kubische Parabel, weil nach Debye für die spezifische Wärme kondensierter Körper bei den tiefsten Temperaturen das T^3-Gesetz gilt. Mit $c = aT^3$ wird dann $dQ = Tds = cdT = aT^3dT$ und daher $ds = aT^2dT$, also $s = \frac{a}{3}T^3$.

Für hohe reduzierte Temperaturen verläuft die Grenzkurve immer flacher, längs CK; in K wird $c = \infty$. Der rechte Ast KMB_2 verläuft für gewöhnlich wie in Fig. 1, nur bei Stoffen von hohem Molekulargewicht findet wieder ein starkes Zurückbiegen nach links statt[1]), bevor die Kurve in den asymptotischen Verlauf zur S-Achse übergeht, um für $T = 0$ dem Wert $s = +\infty$ zuzustreben.

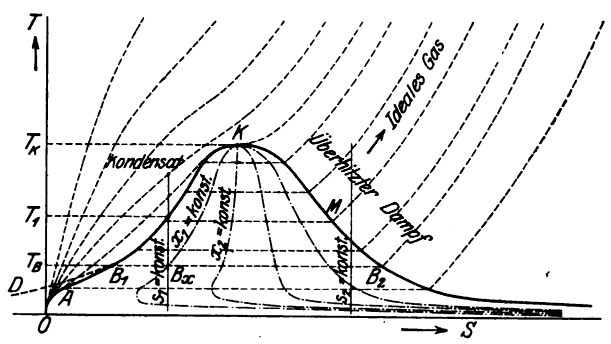


Fig. 1.

In dem von der Grenzkurve OAB_1CKMB_2 und der S-Achse eingeschlossenen Zustandsgebiet haben wir stets ein Gemisch von Kondensat und Dampf. Aus Fig. 1 sieht man sofort, daß jede Adiabate — gleichgültig ob sie rechts vom Punkt K verläuft und aus dem idealen Gasgebiet kommt oder ob sie links von K verlaufend von reinem Kondensat ausgeht — mit sinkender Temperatur die Grenzkurve schneidet. Bei genügend starker adiabatischer Abkühlung des Kondensats, etwa auf der Adiabate $S_1 = const$, tritt also bei einer bestimmten Temperatur T_1 zunächst Verdampfung ein. Bei der Temperatur T_B verhält sich der bereits verdampfte Anteil x zu dem kondensierten Rest $1 - x$ wie die Strecken B_1B_x zu B_xB_2

$$\frac{x}{1-x} = \frac{B_1B_x}{B_xB_2}.$$

Nun läßt sich weiter leicht zeigen, daß die Linien konstanten Dampfgehalts $x = const$, von denen in Fig. 1 einige strichpunktiert verzeichnet sind, bei den tiefsten Temperaturen alle zur s-Achse asymptotisch verlaufen müssen: ist die Entropie des Kondensats s' und die des trocken gesättigten Dampfes s'', so wird für die Adiabate $s_1 = const$ für jeden erreichten Wert von x

$$s_1 = s_x = (1-x)s' + xs'' = s' + x(s'' - s'). \qquad (12)$$

Für $T = 0$ wird also mit $s'_0 = 0$

$$s_1 = s_{0x} = x_0 s''_0.$$

Für jede Adiabate mit endlichem Entropiewert s_1 muß also, da $s''_0 = \infty$ wird, $x_0 = 0$ werden. Der Dampfgehalt auf der Adiabate wird also erst zunehmen (bis zu der Stelle, an welcher die Adiabate eine Kurve $x = const$

[1]) Vgl. R. Plank, ZS. f. techn. Phys. 3, 71 ff., 1922, daselbst die nötigen Literaturangaben.



tangiert), und dann wieder bis auf Null abnehmen. Bei $T = 0$ ist mit $x_0 = 0$ nur noch der kondensierte Zustand vorhanden, dessen Entropie aber $s'_0 = 0$ ist. Der ganzen Abszissenachse $T = 0$ entspricht im endlichen Bereich $x_0 = 0$ und $s'_0 = 0$, die Zustände sind somit alle identisch mit dem Zustand im Punkt 0 (Fig. 1). Die Isotherme $T = 0$ ist zugleich eine Adiabate und beide schrumpfen letzten Endes zu einem einzigen Zustandspunkt O zusammen. Keine einzige Adiabate mit $s > 0$ kann daher bis zum Schnitt mit der Achse $T = 0$ realisiert werden.

Auch jede Adiabate $s_2 = const$, die vom idealen Gaszustand in endlichen Dimensionen ausgeht, führt bei tiefen Temperaturen zur Kondensation, die bei Annäherung an $T = 0$ immer vollständiger wird.

In Fig. 1 ist noch eine Schar von Isobaren gestrichelt eingezeichnet. Bei den tiefsten Temperaturen münden sie sämtlich früher oder später in den untersten Ast der Grenzkurve.

Zum Schluß könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob dem von Nernst aufgedeckten Wärmetheorem, dessen praktische Konsequenzen so ungewöhnlich fruchtbar waren, etwas an innerem Wert abgehen würde, wenn es sich in Zukunft nicht als selbständiges Postulat, sondern als eine neue Schlußfolgerung aus dem zweiten Hauptsatz herausstellen sollte, die vor Nernst nicht klar erkannt war. Wir glauben, daß der letztere Fall für die Physik entschieden erfreulicher wäre, weil es für jede Wissenschaft wertvoll ist, mit möglichst wenigen Postulaten auszukommen.

Die Intensitätsverhältnisse in der zweiten Nebenserie bei Natrium.

Von **Hans Bartels** in Stuttgart.

(Eingegangen am 19. Februar 1923.)

Das Intensitätsverhältnis der D-Linien in der Absorption ist sehr genau gemessen und wurde innerhalb der Fehlergrenzen gleich 2 gefunden[1]). Für die quantenmäßige Deutung der Linienintensitäten ist es von Interesse, nun auch die Intensitätsverhältnisse in den Dubletts der zweiten Nebenserie zu untersuchen. Denn die Absorption in den D-Linien findet ihr Analogon in der Emission in den Dubletts der zweiten Nebenserie. Es handelt sich in beiden Fällen um Übergänge aus dem gleichen Anfangszustand — nämlich einem der s-Terme — in die beiden p-Niveaus $2p_1$ und $2p_2$. Unter Intensität einer Emissionslinie ist dabei das Integral $\int J_\nu d\nu$ zu verstehen, erstreckt über die ganze Breite der Linie.

Da es von vornherein nicht ausgeschlossen ist, daß die Intensitätsverhältnisse von den Emissionsbedingungen beeinflußt werden, sind zunächst die Emissionsbedingungen festzulegen, bei denen die Intensitätsverhältnisse gemessen werden sollen. Am ehesten wird man definierte Werte für die Intensitätsverhältnisse erwarten dürfen bei möglichst geringer Strom- und Dampfdichte. Es fallen dann gleichzeitig Fälschungen des Intensitätsverhältnisses durch Selbstumkehr fort. Doch wird die Grenze, bis zu der Strom- und Dampfdichte in dem oben definierten Sinne noch als klein anzusehen sind, gerade bei der zweiten Nebenserie verhältnismäßig hoch liegen, weil sie am schwersten Selbstumkehr zeigt und durch elektrische Felder und Druck nur sehr wenig beeinflußt wird.

Als Lichtquelle diente daher ein Kohlebogen, dessen positiver Pol zur Aufnahme von $NaCl$ ausgehöhlt war. Der Bogen wurde vergrößert auf den bis auf 5 mm abgeblendeten Spalt des Spektralapparates abgebildet, so daß nur ein kleiner Ausschnitt aus der Bogenmitte zur Aufnahme verwandt wurde. Die Kohlen wurden gleich nach dem Zünden auf 2 bis 2,5 cm auseinandergezogen. Der Bogen

---

1) Füchtbauer und Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913.



brannte dann bis zum Erlöschen kurze Zeit ziemlich konstant mit 2,5 bis 3 Amp. In dieser Zeit wurde die Aufnahme gemacht. Da die Verhältnisse im Bogen sowohl infolge der wechselnden Kochsalzfüllung als auch aus anderen Gründen sicher nur in sehr geringem Maße reproduzierbar sind, spricht die gute Übereinstimmung der voneinander ganz unabhängigen Messungen an dem gleichen Dublett dafür, daß die Dampfdichte die Messungen unter diesen Umständen nicht mehr wesentlich beeinflußt. Nach Aufnahme des Spektrums wurden auf die gleiche Platte mit gleicher Belichtungszeit (in allen Fällen 30 Sekunden) sechs bis sieben Intensitätsmarken gedruckt, indem das Licht einer kleinen, sehr konstant brennenden Spiraldrahtlampe parallel gemacht und durch ein Nicolsystem auf den Spalt geworfen wurde.

Der Spektralapparat war aus einem großen Goniometer, drei Prismen und einer selbstgemachten Holzkamera improvisiert. Aufnahmen mit engerem Spalt zeigten, daß die Definition scharfer Linien gut war und die Unschärfe in der zweiten Nebenserie des Na bei vorliegenden Erregungsbedingungen auch bei den höchsten Gliedern der Serie nur sehr gering war. Die Dubletts lagen auf der Platte $^{12}/_{100}$ bis $^{15}/_{100}$ mm auseinander. Der Spalt war im allgemeinen $^{8}/_{100}$ bis $^{10}/_{100}$ mm breit. Nur wenn der Spalt breiter ist als die physikalische Breite der Linien, ist die Schwärzung in der Mitte der Linie ein Maß für ihre Intensität. Um festzustellen, ob diese Bedingung erfüllt war, wurde von den drei letzten Dubletts der Serie, die der Verbreiterung am ehesten ausgesetzt waren, Aufnahmen gemacht, bei denen die Spaltbreite zwischen $^{5}/_{100}$ und $^{15}/_{100}$ mm variierte. Dabei ergaben sich für das Intensitätsverhältnis gut übereinstimmende Werte. Da durch die Spaltverbreiterung die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes und somit auch die Schwärzung am Ort der Linie stark variiert wurden, ist das gleichzeitig ein Beweis dafür, daß die photographische Intensitätsmessung in Ordnung war. Die Schwärzungen wurden mit dem Hartmannschen Mikrophotometer gemessen. Photometriert wurde mit Spaltbreiten von 0,03 und 0,05 mm Breite. Die Intensitäten am Ort der Linien und die des kontinuierlichen Untergrundes neben den Linien wurden der Schwärzungskurve entnommen. Nach Subtraktion der Untergrundintensität wurde das Intensitätsverhältnis gebildet. Das Intensitätsverhältnis der stärkeren Komponente zu dem ihr unterlagerten kontinuierlichen Spektrum schwankte zwischen 1 und 2. Nur bei dem letzten noch gemessenen Dublett lagen die Verhältnisse etwas ungünstiger.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Intensitätsverhältnisse in den Dubletts der zweiten Na-Nebenserie.

	$2p_i - 4s$	$2p_i - 5s$	$2p_i - 6s$	$2p_i - 7s$	$2p_i - 8s$
X_9	2,05	—	—	—	—
X_{11} . . .	2,07	—	—	—	—
III_1	—	2,04	2,09	—	—
VII_9	—	—	2,10	1,92	[2,17]
VII_{10} . . .	—	—	1,96	—	—
XII_1	—	—	—	1,98	—
XII_3 . . .	—	—	—	1,95	2,12
XII_4	—	—	—	1,93	2,06
Mittel . . .	2,06	2,04	2,05	1,95	2,10

Die erste Vertikalreihe enthält die Nummern der Aufnahmen. Aufnahmen mit gleicher römischer Ziffer stehen auf der gleichen Platte, sind also mit der gleichen Schwärzungskurve ausgewertet. Die letzte Horizontalreihe enthält die aus den einzelnen Aufnahmen errechneten Mittelwerte. Die Zahlen geben das Verhältnis der starken zur schwächeren Komponente. Die mitgeteilten Einzelwerte sind jeder schon das Mittel aus etwa acht an verschiedenen Stellen der Linie vorgenommenen Messungen, mit Ausnahme des eingeklammerten Wertes 2,17, dem nur Messungen an zwei verschiedenen Punkten zugrunde liegen.

Der Fehler der Einzelwerte beträgt bei den ersten vier Dubletts höchstens 5 Proz., kann jedoch beim letzten infolge der ungünstigen Verhältnisse etwas größer sein. Da für jede Linie nur wenige Einzelwerte zur Verfügung stehen, wird man auch für das Mittel einen nicht viel kleineren Fehler zu erwarten haben. Mit Rücksicht darauf läßt sich das Ergebnis der Messung so zusammenfassen:

> Bei Natrium verhalten sich unter vorliegenden Erregungsbedingungen (Bogen bei geringem Strom und geringer Dampfdichte) die Intensitäten der Dubletts in der zweiten Nebenserie vom Glied $2p_i - 4s$ an durch die ganze Serie innerhalb der Fehlergrenzen wie 2:1, also wie die Intensitäten der D-Linien in der Absorption.

Es soll Aufgabe einer weiteren Arbeit sein, zu untersuchen, inwieweit dies Intensitätsverhältnis durch die Erregungsbedingungen beeinflußt wird, insbesondere ob Selbstumkehr oder andere Faktoren eine Rolle dabei spielen. Nach Aufnahmen, die bei anderen Erregungsbedingungen gemacht wurden, scheint sich das Intensitätsverhältnis bei sehr hoher Dampfdichte zu ändern. Es wird sich dann auch zeigen, inwieweit sich dies im Bogen gemessene Verhältnis 2:1 dem Grenzwert bei sehr kleiner Strom- und Dampfdichte nähert. Bis

zur völligen Klärung dieser Fragen sei auch die quantenmäßige Deutung der Resultate verschoben.

Eben, bevor die Arbeit abgeschlossen wurde, erhielt ich Kenntnis von der Arbeit des Herrn Dorgelo[1]). Für den einzigen Wert, den wir gemeinsam gemessen haben (es handelt sich um das Dublett $2p_i - 4s$), erhält Herr Dorgelo den Wert 1,88, der, unter Berücksichtigung der beiderseits angegebenen Fehlergrenzen, sich noch gerade mit meinem Werte in Einklang bringen läßt. Die beiden Werte, die Herr Dorgelo in der zweiten Nebenserie von Kalium gemessen hat, lassen für Kalium eine gleiche Gesetzmäßigkeit vermuten.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Regener dafür danken, daß er mir die Mittel des Instituts für die Arbeit zur Verfügung stellte. Das Nicolsystem und das Mikrophotometer hat mir Herr Professor Rosenberg in Tübingen zur Verfügung gestellt. Auch ihm sei dafür an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Stuttgart, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, Februar 1923.

---

[1]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206—210, 1923.

Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge.

Von **S. Rosseland** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 31. Januar 1923.)

Durch verschiedene Arbeiten [1]) ist in jüngster Zeit die Frage zur Diskussion gekommen, inwieweit die radioaktiven Vorgänge durch Quantengesetze geregelt sind. Ohne auf die Entwirrung des experimentellen Materials im einzelnen einzugehen, möchte ich einige Bemerkungen machen über die theoretische Seite der Frage. Zur Heranziehung der Quantentheorie wird man vor allem geführt durch die von verschiedenen Forschern nachgewiesene Existenz von primären aus dem Kern stammenden, aus Linien bestehenden γ-Strahlen-Spektren. Im Sinne der Bohrschen Spektraltheorie kann diese Tatsache ja unmittelbar so gedeutet werden, daß der Kern fähig ist in einer Reihe stationärer Zustände zu existieren und beim Übergang zwischen zweien dieser Zustände eine monochromatische Strahlung zu emittieren. Die für die radioaktiven Zerfallsvorgänge charakteristische Erscheinung ist aber die Emission von primären α- und β-Teilchen aus dem Kern, und zwar mit einer von der Zeit unabhängigen Zerfallsgeschwindigkeit. Es fragt sich deshalb zuerst, ob dieser Vorgang quantentheoretisch zwanglos zu verstehen ist.

§ 1. Die Zerfallsvorgänge. Um das Problem näher zu beleuchten, wollen wir als Vorbild eines Atomkernes ein positiv geladenes Atomsystem betrachten und das Verhalten dieses Systems allgemein diskutieren. Als Ausgangspunkt nehmen wir nach den Postulaten der Quantentheorie an, daß unser System fähig sein wird, in diskreten stationären Zuständen zu existieren und bei Übergängen zwischen je zweien dieser Zustände eine Wellenstrahlung, die aus diskreten Linien besteht, zu emittieren. Es wird sich aber zwanglos herausstellen, daß ein solches System auch unter Umständen ein korpuskulares Linienspektrum emittieren wird. Um diesen Punkt näher zu erläutern, wollen wir das Verhalten des Systems gegenüber der Einwirkung eines äußeren, freien Elektrons untersuchen. In gewissen Fällen wird das Elektron durch die Wechselwirkung mit dem System zur Strahlung angeregt und zuletzt im Atom in einer stationären

[1]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 261, 1921; **101**, 1, 1922; Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 121, 1922, Nr. 2; ZS. f. Phys. **10**, 303, 1922; L. Meitner, ebenda **9**, 131 u. 145, 1922; **11**, 35, 1922; A. Smekal, ebenda **10**, 275, 1922.

Bahn gebunden. In anderen Fällen werden wir erwarten, daß strahlungslose Stöße erster oder zweiter Art vorkommen werden[1]). Betrachten wir einen Stoß erster Art näher. Wenn das gestoßene Atom elektrisch neutral ist und keine Affinität für Elektronen besitzt (inaktives oder elektropositives Element), würde es durch den Stoß in einen angeregten Zustand überführt werden, während das stoßende Elektron weiter fliegen müßte, weil es nicht durch das Atom gebunden werden kann. Die Sachlage ist aber eine wesentlich andere, wenn das Atom eine positive Gesamtladung besitzt. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, daß für gewisse Geschwindigkeiten des stoßenden Elektrons strahlungslose Stöße erster Art vorkommen werden, bei denen das Elektron auch in dem Atom in eine stationäre Bahn gebunden wird. Wenn die Möglichkeit eines solchen Prozesses zugegeben wird, folgt durch Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts einer Mischung von Atomen und freien Elektronen, daß auf die Möglichkeit des umgekehrten Vorgangs, nämlich die spontane Emission von Elektronen von einem Atom in einem angeregten Zustand, geschlossen werden muß. Ein Atomsystem in einem angeregten Zustand besitzt also nach dieser Auffassung im allgemeinen zwei verschiedene Wahrscheinlichkeiten für spontane Übergänge; erstens durch Emission von Lichtstrahlen, und zweitens durch Emission eines seiner konstituierenden Teilchen (Korpuskularstrahlen). Über die relative Wahrscheinlichkeit der letzterwähnten Prozesse läßt sich im allgemeinen kaum bestimmtes aussagen. Nur wird man in gewissen Fällen aus rein energetischen Gründen schließen können, daß korpuskulare Emissionsvorgänge nicht möglich sind, indem für das Zustandekommen eines solchen Emissionsprozesses die Energiedifferenz zwischen den zwei beteiligten Atomzuständen größer sein muß als die Ionisierungsarbeit für das am schwächsten gebundene Elektron des Atoms. So ist die Möglichkeit einer korpuskularen Strahlung bei den Atomzuständen, die mit der Aussendung der gewöhnlichen optischen Linienspektren verbunden sind, prinzipiell auszuschließen. Bei den stationären Zuständen, die mit der Emission der Röntgenlinien verbunden sind, gibt es dagegen im allgemeinen eine große Zahl von energetisch zulässigen Fällen, und hier müssen wir darauf vorbereitet sein, daß Korpuskularstrahlung wirklich stattfindet. Eine Stütze für diese Vermutung dürfte vielleicht in dem Umstand zu erblicken sein, daß in den gemessenen β-Spektren Liniengruppen vorkommen, die solchen Prozessen zugeschrieben werden können. Die betreffenden

---

[1]) O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. 4, 46, 1921.

Linien sind die Gruppen 12 und 13 in der von Rutherford und Robinson[1]) gegebenen Tabelle des β-Spektrums von Ra B. Nach denselben Verfassern kommen entsprechende Gruppen auch in dem β-Spektrum von Ra C vor. Wie von Ellis[2]) erkannt, entspricht die Energie dieser Gruppen ungefähr dem, was man erwarten sollte, wenn sie aus den äußeren Elektronengruppen (L, M usw.) nach Absorption der K-Strahlung des Atoms ausgelöst wären, ein Prozeß, der mit dem oben betrachteten strahlungslosen Emissionsprozeß energetisch gleichwertig ist. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Versuchen von de Broglie[3]), wo Gruppen von Photoelektronen beobachtet werden, die der Absorption der Fluoreszenzstrahlung in dem Sekundärstrahler selbst entsprechen. Es ist kaum möglich aus experimentellen Gründen zu entscheiden, ob in den genannten Fällen direkte Korpuskularstrahlung wirklich vorliegt. Eine Verschiedenheit von dem von Ellis betrachteten Vorgang tritt nämlich nur insofern auf, als bei uns vorausgesetzt wird, daß solche β-Strahlen unter Umständen auch in einem System auftreten können, in dem alle Wahrscheinlichkeiten für Wellenstrahlung Null sind. Wenn aber ein Absorptionsprozeß wie der von Ellis betrachtete die einzige Möglichkeit wäre, würde man dazu geleitet werden, die Erscheinung der primären β-Teilchen als durch Absorption einer im selben Kern entstandenen harten γ-Strahlung hervorgerufen zu deuten. Die Wellenlänge dieser Strahlung müßte viel härter sein als die bisher gemessene γ-Strahlung und von der Größenordnung 10^{-11} cm. Wenn diese Erklärung zuträfe, müßte man auch bei allen β-strahlenden Substanzen das Vorkommen einer solchen außerordentlich harten γ-Strahlung erwarten. Da man bisher keine Anzeichen einer solchen Strahlung besitzt, sind wir für die Erklärung der primären β-Strahlen auf reine strahlungslose Quantenübergänge des Kernes hingewiesen, wodurch es auch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, die oben betrachteten speziellen β-Strahlen-Gruppen sowohl als die entsprechenden von de Broglie beobachteten Photoelektronen, wie oben angedeutet, als eine wirkliche Primärerscheinung zu betrachten, die dem Prozeß der Emission primärer α- und β-Strahlen aus dem Kern analog ist[4]).

---

[1]) E. Rutherford und H. Robinson, Phil. Mag. **26**, 717, 1913.

[2]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. **101**, 3, 1922.

[3]) M. de Broglie, Journ. de phys. (6) **2**, 265, 1921.

[4]) Was sonst die sogenannten sekundären β-Linien-Spektren betrifft, schließen wir uns der Ellisschen Auffassung an, infolge der diese durch Absorption der vom Kern ausgesandten γ-Strahlen in der äußeren Elektronenhülle hervorgerufen sind. Im Anschluß an die von Meitner vertretene Auffassung, daß die als sekundär bezeichneten β-Linien der primären β-Strahlung ihre Entstehung

§ 2. Die Geschwindigkeitsverteilung der primären Strahlen. Wir haben durch die obige Betrachtung zu zeigen versucht, daß die spontane Emission von α- und β-Teilchen aus den Atomkernen mit den Forderungen der Quantentheorie verträglich ist. Es könnte aber im ersten Augenblick den Anschein haben, als ob diese Überlegungen notwendig zu der Annahme führten, daß die α- und β-Strahlen, die aus dem Kern emittiert werden, immer eine diskrete Geschwindigkeitsverteilung besitzen müßten, den verschiedenen in endlicher Zahl vorhandenen Zerfallsmöglichkeiten des Kernes entsprechend. Dies ist aber nicht der Fall. Wohl werden wir erwarten müssen, daß die primär aus dem Kern emittierten Teilchen diesen mit ganz bestimmter Geschwindigkeit verlassen[1]). Es ist aber zu bedenken, daß das Teilchen der beschleunigenden Wirkung des Kernfeldes fortwährend ausgesetzt ist, und man wird erwarten, daß diese Bewegung unter Umständen von einer Strahlung begleitet wird. Für die Konstitution dieser Strahlung lassen sich auf Grund des Korrespondenzprinzips Anhaltspunkte erhalten[2]). Wir denken uns die Bewegung des Teilchens in ihre harmonischen Bewegungskomponenten aufgelöst. Die Wahrscheinlichkeit eines Strahlungsprozesses des Teilchens, das diese Bewegung ausführt, hängt nach dem Korrespondenzprinzip direkt zusammen mit dem Vorhandensein einer gewissen „korrespondierenden“ Schwingungsamplitude in der Bewegung des Teilchens. Wegen des vorausgesetzten aperiodischen Charakters der Bewegung wird aber eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Amplituden vorhanden sein, wodurch wir auch auf die Wahrscheinlichkeit einer kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von Übergängen schließen müssen. Obwohl die bei jedem Übergang emittierte Strahlung gemäß der Frequenzbedingung

---

verdanken, hat Smekal vorgeschlagen, diesen Prozeß als einen direkten strahlungslosen Quantenübergang zu betrachten, ohne Strahlung als Zwischenstufe anzunehmen. Die Smekalsche Betrachtung betrifft aber einen ganz anderen Punkt als die obigen Überlegungen, die auf eine quantentheoretische Erklärung der primären β-Strahlung selbst hinzielen.

[1]) C. D. Ellis, (Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 122, 1922) sucht in dem Umstand, daß dem Elektron ein endliches Volumen zugeschrieben werden muß, dessen Dimensionen im Vergleich mit den Kerndimensionen nicht verschwindend klein sind, eine Möglichkeit dafür, daß primäre β-Teilchen den Kern mit beliebiger Geschwindigkeit verlassen können. Obgleich die Rolle der endlichen Elektrondimensionen für den Kernbau wahrscheinlich groß ist, scheint es schwierig, eine wie die von Ellis vermutete Wirkung anzunehmen, weil die von dem Kern kommenden γ-Strahlen doch monochromatisch sind und so eine scharfe Quantisierung des Kerns anzeigen. Man wird deshalb erwarten, daß die auf das Elektron übertragbare Energiedifferenz zwischen den Kernzuständen vor bzw. nach der β-Emission auch scharf ist.

[2]) Siehe N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.

monochromatisch angenommen werden muß, wird daher die Gesamtstrahlung einer großen Zahl von Atomen kontinuierlich sein, und zwar mit einer kurzwelligen Grenze, die dem Verlust der gesamten kinetischen Energie des Elektrons in einem Strahlungsakt entspricht. Wir bekommen also ein kontinuierliches γ-Spektrum, das zu den kontinuierlichen Gasspektren in gewissem Sinne analog ist, und, wie von Kramers in einer bald zu veröffentlichenden Abhandlung gezeigt, läßt sich diese Überlegung einfach auf die kontinuierliche Röntgenstrahlung übertragen, was zu einer guten Übereinstimmung mit dem experimentellen Material führt. Die Energie dieser Strahlung muß auf Kosten der Energie der strahlenden Teilchen gedeckt werden, wodurch jede ursprünglich homogene Geschwindigkeitsgruppe der Teilchen über einen gewissen Geschwindigkeitsbereich verbreitert wird. Wir sehen also, daß das Vorkommen einer kontinuierlichen primären β-Strahlung, die dem Obigen gemäß mit einer kontinuierlichen γ-Strahlung verbunden sein müßte, auf Grund der Quantentheorie im Prinzip verstanden werden kann. Es fragt sich aber zunächst, ob die ausgestrahlte Energie groß genug ist, um eine beträchtliche Inhomogenität in der Geschwindigkeitsverteilung der β-Teilchen herbeizuführen, während zu gleicher Zeit der Liniencharakter der α-Strahlen erhalten bleibt.

Auf Grund des Korrespondenzprinzips ist zu erwarten, daß man zu einer Abschätzung der ausgestrahlten Energie, die auf einen gewissen Frequenzbereich fällt, gelangen kann, wenn man die ausgestrahlte Energie nach der klassischen Elektrodynamik berechnet und nur dafür sorgt, bei der Frequenz abzubrechen, die nach der Frequenzbedingung dem Verlust der ganzen kinetischen Energie des Teilchens entspricht. Man wird deshalb erwarten, daß ein oberer Grenzwert dieser Inhomogenität zu erhalten ist durch Berechnung der gesamten Energie, die auf Grund der klassischen Elektrodynamik von einem ausgeschleuderten Teilchen ausgesandt werden würde. Diese Energie wird außer von der Kernladung und den Kerndimensionen, wesentlich von der Form der Bahn abhängen, die das Teilchen beschreibt, indem es den Kern verläßt. Für α-Teilchen spielt der letzterwähnte Umstand keine Rolle, denn es läßt sich berechnen, daß diese den Kern mit kleiner Geschwindigkeit verlassen müssen und deshalb fast geradlinig von dem Kern weggestoßen werden. Von den β-Teilchen wissen wir aber, daß sie — wenn die Variabilität der Masse mit der Geschwindigkeit berücksichtigt wird — spiralige Bahnen mit unendlich vielen Windungen um den Kern beschreiben können[1]), und ein Elektron, das

[1]) G. Darwin, Phil. Mag. **25**, 201, 1913; A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 49, 1916.



sich in einer solchen Bahn bewegte, würde eine überwiegende Wahrscheinlichkeit dafür besitzen, seine ganze Energie auszustrahlen. Es ist deshalb nicht schwer zu verstehen, daß die primären β-Strahlen ein kontinuierliches Geschwindigkeitsspektrum bilden können. Es muß aber untersucht worden, ob die Wahrscheinlichkeit für Strahlung für die β-Teilchen nicht immer so überwiegend groß ist, daß die primären β-Teilchen aus dem Spektrum ganz herausfallen müssen. Um diesen unteren Grenzwert der Strahlung zu berechnen, wollen wir annehmen, daß die β-Teilchen wie die α-Teilchen geradlinig von dem Kern wegfliegen.

Die von einem geradlinig mit der Geschwindigkeit v bewegten elektrisch geladenen Teilchen in dem Zeitintervall $t_2 - t_1$ ausgestrahlte Energie ist nach der klassischen Elektrodynamik mit den üblichen Bezeichnungen

$$\delta T = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\left\{\left|\frac{\dot{v}\,v}{(1-v^2/c^2)^2}\right|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2}\frac{\dot{v}^2\,dt}{(1-v^2/c^2)^3}\right\}. \tag{1}$$

Hier ist für unseren Fall unter t_1 der Zeitpunkt, an dem die Strahlung einsetzt, zu verstehen, während t_2 gleich unendlich gesetzt werden kann. Der integrierte Anteil des Ausdrucks (1) ist Null für $t_2 = \infty$, weil das Teilchen sich dann in unendlicher Entfernung vom Kerne befindet, wo $\dot{v} = 0$ ist. Wir müssen aber auch $\dot{v} = 0$ setzen für $t = t_1$. Das rührt daher, daß das Problem sich überhaupt nicht rein klassisch behandeln läßt. Wir haben nämlich von vornherein vorausgesetzt, daß das Teilchen sich ursprünglich in einem stationären Zustand im Kern bewegt hat ohne auszustrahlen. Es entspricht daher $\dot{v}$ in dem Übergangsgebiet, wo das Teilchen zu strahlen anfängt, nicht der kinematischen Beschleunigung, sondern nur der allgemeinen Tendenz, die das System für Strahlungsemission besitzt. Soweit diese in dem stationären Zustand Null ist, müssen wir auch anfänglich $\dot{v} = 0$ setzen.

Als erste Näherung wollen wir die Bewegung des Teilchens, als ausschließlich durch das Coulombsche Feld des Kernes bestimmt, betrachten. Es gilt dann die Energiegleichung

$$mc^2\left\{\frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} - 1\right\} - \frac{Ee}{r} = T, \tag{2}$$

wo E die Kernladung, $-e$ die Ladung und T die Energie des Teilchens ist. Hieraus läßt sich ableiten

$$\frac{\dot{v}^2}{(1-v^2/c^2)^3} = \frac{1}{r^4}\left(\frac{eE}{m}\right)^2, \tag{3}$$

wodurch (1) in

$$\delta T = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\left(\frac{eE}{m}\right)^2 \cdot \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{r^4} \tag{4}$$

übergeht.

Für α-Teilchen können wir dt unter Vernachlässigung der Variabilität der Masse mit der Geschwindigkeit aus (2) entnehmen, und erhalten den geschlossenen Ausdruck

$$\delta T_\alpha = \frac{8}{45}\frac{m_\alpha}{c^3}\frac{V_\alpha^5}{N}. \tag{5}$$

Es ist dabei angenommen, daß die α-Teilchen ursprünglich keine radiale Geschwindigkeit besitzen. V_α ist die Geschwindigkeit der Teilchen außerhalb des Atoms und N die Atomnummer des Kernes. Man berechnet gleich aus dieser Formel, daß für α-Teilchen die Strahlung keine Rolle spielt, indem höchstens eine Änderung der dritten Ziffer in dem Wert der Geschwindigkeit hervorgerufen werden kann.

Für β-Teilchen können wir, ohne die Größenordnung des Ausdrucks zu ändern, $dt = dr/c$ setzen, und erhalten sodann

$$\delta T_\beta = \frac{2}{9}\frac{e^6 N^2}{c^4 m_\beta^3}\frac{1}{r_0^3}, \tag{6}$$

wo r_0 der Abstand ist, bei dem die „klassische" Strahlung des Teilchens einsetzt. Zu diesem Ausdruck wäre zu addieren die übrigens nicht berechenbare Energie, die während des anfänglichen Anstieges der Strahlung emittiert werden sollte. Der Wert der emittierten Energie hängt stark von r_0 ab. Diese Größe dürfte von der Größenordnung des Kernradius[1]) sein. Setzen wir z. B. $r_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ cm, so erhalten wir $\delta T_\beta = 3 \cdot 10^{-7}$ erg. Dieser Wert ist von der Größenordnung der Energie von β-Teilchen niedriger Geschwindigkeit ($v/c = 0{,}47$) und dürfte kaum größer gewählt werden[2]). Es erhellt daraus, daß nichts hindert anzunehmen, daß die beobachteten kontinuierlichen β-Spektren

[1]) Eine untere Grenze für die Kerndimensionen wird bekanntlich erhalten, wenn man annimmt, daß die ganze Energie der α-Teilchen von der elektrostatischen Abstoßung des Kernes herrührt. Die so berechneten, minimalen Kernradien sind in der Uran-Radium-Reihe wie folgt:

Element	U_I	U_{II}	Jo	Ra	Ra Em	Ra A	Ra C	Ra F
Kernradius . 10^{12} cm .	6,5	6,0	5,6	5,2	4,3	3,9	3,1	4,3

[2]) Durch Berechnung der Energie, die jedem Frequenzbereich der Strahlung zukommt, und unter Berücksichtigung der Bedingung, daß die Frequenz der ausgestrahlten Energie nicht größer sein kann, als nach der Frequenzbedingung der Ausstrahlung der ganzen Energie des Teilchens in einem Strahlungsakt entspricht, würde man auf einen erheblich kleineren Wert für δT_β geführt werden.

durch eine Verbreiterung der ursprünglich homogenen β-Strahlen-Gruppen entstehen können. Es folgt andererseits nicht aus der Rechnung, daß eine merkliche Verbreiterung erfolgen muß, wenigstens nicht für Primärstrahlen hoher Geschwindigkeit. Um darüber etwas Näheres aussagen zu können, müßte man sich, wie oben bemerkt, bestimmte Vorstellungen über die Bewegungen des β-Teilchens während des Zerfallsprozesses machen. Es wird deshalb sehr interessant, zu sehen, was die experimentelle Forschung über die kontinuierlichen β-Spektren endgültig aussagen wird[1]).

§ 3. Die Zerfallsgeschwindigkeit und der Zusammenhang zwischen primären β- und γ-Strahlen. Die Tatsache, daß die radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit eine von der Zeit unabhängige Konstante ist, ist als eine direkte Konsequenz des quantentheoretischen Verhaltens des Kernsystems anzusehen. Es ist nämlich einerseits von Einstein[2]) gezeigt worden, daß eine zwanglose Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes erzielt werden kann, wenn man die allgemeinen Postulate der Quantentheorie als gültig hinstellt, unter Hinzufügung der Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Atoms aus einem stationären Zustand in einen anderen unter konstanten äußeren Bedingungen eine Konstante ist, die nicht von der Zeit abhängt, in der das Atom in dem Anfangszustand existiert hat. Andererseits ist zu erwähnen, daß die Theorie der bekannten Woodschen Versuche über Vernichtung von Resonanzstrahlung durch Zusatz fremder Gase auch auf die Annahme einer konstanten Übergangswahrscheinlichkeit führt[3]). Auch bei gewöhnlichen chemischen Prozessen dürften in gewissen Fällen entsprechende Verhältnisse eine Rolle spielen.

Es läßt sich auf Grund der allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie keine Regel für den Zusammenhang und die Aufeinanderfolge der verschiedenen α- und β-Zerfallsprozesse und der monochromatischen γ-Strahlungsprozesse aufstellen. Diese Verhältnisse werden durch

---

[1]) Quantitative Messungen der kontinuierlichen β-Spektren sind bisher nur von J. Chadwick (Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383, 1914) und J. Danysz (C. R. de la Soc. des Sc. de Varsovie, Fasc. 8, 1916) gemacht worden. Beide Forscher stimmen darin überein, daß die β-Linienspektren nur eine geringe Rolle spielen im Vergleich mit dem kontinuierlichen Hintergrund des Spektrums. Die Messungsmethode von Chadwick ist aber neuerdings von L. Meitner einer Kritik unterzogen (ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922), und der endgültige Beweis, daß die beobachteten kontinuierlichen β-Spektren primären Ursprungs sind, oder daß sie eine so überwiegende Rolle spielen, wie es aus den Messungen von Chadwick und Danysz folgen würde, dürfte vielleicht noch nicht erbracht sein.

[2]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

[3]) S. z. B. O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

die innere Konstitution des Kernes bestimmt. Der jetzige Stand der Theorie gestattet doch kaum aus den experimentell nachgewiesenen diesbezüglichen Gesetzmäßigkeiten bestimmte Schlüsse über den Kernbau zu ziehen. Ellis schlägt für den Zusammenhang zwischen β-Umwandlungen und den monochromatischen γ-Strahlen die einfache Erklärung vor, daß es gerade die Zerfallselektronen selbst seien, die durch Quantenübergänge im Kern vor dem Zerfall für die monochromatischen γ-Strahlen verantwortlich sind. Daß diese Erklärung aber keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann (was auch nicht von Ellis behauptet wird), sieht man daraus, daß die rein α-strahlenden Elemente Radium, Radiothor und Radioactinium auch eine monochromatische γ-Strahlung emittieren. Die von Smekal in Anlehnung an die Auffassung Meitners vertretene Ansicht, daß die monochromatischen γ-Strahlen von dem Zerfallselektron während des Zerfallsprozesses selbst ausgesandt werden, ist andererseits nicht zu vereinen mit der hier vertretenen Form der Quantentheorie, indem man in diesem Fall keine monochromatischen Strahlen, sondern ein ganzes, kontinuierliches Spektrum erwarten sollte.

Zum Schluß sei es mir erlaubt, Professor N. Bohr meinen herzlichen Dank für sein anregendes und förderndes Interesse während der Durchführung dieser Arbeit auszusprechen.

Kopenhagen, Januar 1923. Institut for teoretisk Fysik.

Zur Frage nach der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom bei edelgasgefüllten Alkalimetallzellen.

Von **H. v. Halban** und **L. Ebert** in Würzburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1923.)

I. Auf Grund des bisher vorliegenden Materials gelangte man etwa zu folgender Anschauung in bezug auf die Frage nach der Proportionalität zwischen Lichtstärke und Photostrom bei edelgasgefüllten Alkalimetallzellen: Bei Zellenbelastungen, die der Glimmspannung nicht zu nahe liegen, kommen nur Abweichungen kleinerer Größenordnung in Frage, die außerdem durch geeignete Arbeitsweise eingeschränkt werden können. Bei sehr hohen Belastungen treten allerdings deutliche Abweichungen auf. Als wichtigste Untersuchungen hierüber seien nur diejenigen von Elster und Geitel[1]) und von Rosenberg[2]) erwähnt. Auf Grund des dort niedergelegten, an mehreren Zellen erhaltenen Materials konnte man also voraussetzen, daß bei den oben schon erwähnten Vorsichtsmaßregeln die Proportionalität genügend gut erfüllt ist, um darauf photometrische Meßverfahren zu gründen, deren Genauigkeit für viele Zwecke durchaus hinreicht. Zur Messung der Lichtabsorption in Lösungen haben z. B. v. Halban und Geigel[3]) eine solche Anordnung beschrieben, die auf der Voraussetzung der Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom fußt. Die Gültigkeit dieser Beziehung haben sie bei konstanter Zellenbelastung zu prüfen gesucht (l. c., S. 220). Sie fanden, daß das Verhältnis der Schwächungen des Lichtes einer konstanten Lichtquelle durch zwei Gelbscheiben bei verschiedener Helligkeit der Lichtquelle konstant war und daß sich bei Messungen an geeigneten Stoffen mit großer Genauigkeit das Beersche Gesetz bestätigt fand.

In Band 11 dieser Zeitschrift ist nun eine Arbeit von E. Steinke[4]) erschienen, in deren erstem Teil eine völlig verspiegelte Kaliumzelle im Sichtbaren und im Ultraviolett eingehend untersucht wird. Steinke prüft zunächst systematisch die Ermüdungs- bzw. Erholungserscheinungen seiner Zelle und gelangt in bezug auf diese Erscheinungen zu Ergebnissen, die im ganzen denen der Rosenbergschen Arbeit ähneln. Jedenfalls legt er auf Grund dieser Erfahrungen eine bestimmte

[1]) J. Elster und H. Geitel, Phys. ZS. **14**, 741, 1913.
[2]) H. Rosenberg, ZS. f. Phys. **7**, 18, 1921.
[3]) H. v. Halban und H. Geigel, ZS. f. phys. Chem. **96**, 214, 1920.
[4]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **11**, 215, 1922.

Arbeitsmethode fest: Er geht nur von kleineren zu größeren Lichtstärken über und wartet stets völlige „Ermüdung" ab, d. h. so lange, bis ein konstanter Grenzwert des Photostromes erreicht ist[1]). i bewegt sich bei seinen Versuchen in den Größenordnungen 10^{-14} bis 10^{-12} Amp. Im Gegensatz zu den oben angeführten Arbeiten findet Steinke, daß bei seiner Zelle auch schon bei niedrigen Zellenbelastungen systematische Abweichungen von der Proportionalität zwischen I und i vorkommen; er kann die Beziehung aufstellen:

$$i^z = c . I \quad \text{oder} \quad \log i = 1/z . \log I + \text{const.}$$

z, die „Zellkonstante", ist schon bei Spannungen unter 100 Volt (unter 50 Proz. der Glimmspannung) sehr wesentlich von 1 verschieden und wächst mit steigender Belastung noch beträchtlich an, bis zu Größen wie 1,20 im Rot, 1,35 im Ultravioletten (316 mμ); außer von der Belastung hängt z, wie schon hieraus ersichtlich, auch von der Wellenlänge ab.

Hier liegen also sehr große Abweichungen von der Proportionalität vor. Wenn sich auch gegen die Art der Lichtschwächung Steinkes Einwände erheben lassen[2]), kann man doch hieraus diese großen Abweichungen nicht erklären, schon wegen der Abhängigkeit der Größe z von der Zellenbelastung. Der Widerspruch zwischen den Ergebnissen Steinkes und denen der früheren Autoren läßt sich aber auch keinesfalls, wie es Steinke versucht, darauf zurückführen, daß die letzteren mit zu niedriger Belastung und zu geringem Intensitätsintervall gearbeitet hätten; denn Elster und Geitel, deren Ergebnisse Steinke in diesem Sinne bespricht, haben Messungen bei Belastungen ausgeführt, die über 100 Volt und sicher über 50 Proz. der Glimmspannung betrugen; bei solchen Belastungen hat Steinkes z im Sichtbaren schon einen so großen Wert, daß sich auch bei dem Intensitätsintervall von 4:1 unbedingt weit über die möglichen Fehler hinausgehende Abweichungen hätten bemerkbar machen müssen. Nimmt man z. B. im Sichtbaren für 100 Volt Belastung den Wert $z = 1{,}13$ an (vgl. Fig. 6 von Steinke), dann entspräche einem Verhältnis $I_1 : I_2 = 4 : 1$ ein Verhältnis $i_1 : i_2 = 3{,}41 : 1$, d. h. eine Abweichung von der Proportionalität um etwa 15 Proz. Die Differenzen zwischen beobachteten und — aus dem Azimut des drehbaren Nicols — berechneten Werten überschreiten aber bei Elster

[1]) Wir ziehen vor, die Stärke des Photostromes mit i, die der Lichtintensität mit I zu bezeichnen.

[2]) Vgl. E. Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes. Enzykl. d. Photogr., Heft 99, S. 31. Halle 1922.

und Geitel nur selten 3 Proz., auch nicht bei höheren Belastungen. Überdies sind die Abweichungen im ganzen unregelmäßig verteilt[1]).

Das vorliegende Material spricht also im ganzen gegen die Annahme, daß ein Verhalten, wie es die von Steinke untersuchte Zelle zeigte, allgemein sei. Diese Annahme wird dadurch weiter unwahrscheinlich, daß, soweit bisher Vergleiche möglich sind, Extinktionskoeffizienten aus Messungen mit der von v. Halban und Geigel beschriebenen Anordnung sich als praktisch identisch mit solchen ergeben, die aus okularen Messungen erhalten wurden[2]). Wäre eine Beziehung wie die von Steinke aufgestellte allgemein, dann müßten sich systematische Abweichungen (nach unten) zeigen. Doch sind dies nur indirekte Anhaltspunkte für die Proportionalität zwischen I und i, und die Daten, welche, wie oben erwähnt, v. Halban und Geigel als Beweis dafür anführen, daß bei ihren Messungen die Voraussetzung der Proportionalität zwischen I und i zutraf, beweisen tatsächlich nur die Proportionalität zwischen $\log I_1/I_2$ und $\log i_1/i_2$ bei konstanter Belastung der Zelle. Mit anderen Worten, man würde mit einer Zelle, welche die von Steinke beobachteten Eigenschaften zeigt, bei Absorptionsmessungen keine Abweichungen vom Beerschen Gesetz finden, nur der absolute Wert des Extinktionskoefffzienten wäre falsch (zu klein) und abhängig von der Belastung der Zelle. Eine Entscheidung läßt sich für jede Zelle nur durch Variation der Belastung bei konstanter Lichtschwächung oder durch Ermittlung des einer bekannten Lichtschwächung entsprechenden Wertes von i_1/i_2 erbringen. Es schien uns unumgänglich, eine solche Prüfung an möglichst vielen Zellen durchzuführen, da, wenn tatsächlich die von Steinke für seine Zelle aufgestellte Beziehung allgemein zuträfe, alle mit der genannten Anordnung gemachten Messungen der Lichtabsorption mit beträchtlichen Fehlern behaftet wären. Auch sollte die für die photometrische Verwendung der Zellen so wichtige Frage der Proportionalität an nicht zu hoch belasteten Zellen mit größerer Genauigkeit entschieden werden, als dies Elster und Geitel möglich war[3]).

1) Die systematischen, aber immer noch kleinen Abweichungen bei sehr hohen Belastungen, die die Ergebnisse ihrer Tabelle 4 zeigen, hat Rosenberg im Sinne der von ihm näher studierten Ermüdungserscheinungen deuten können (siehe bei Rosenberg, l. c., S. 57).

2) Mit einer solchen Kompensationsanordnung läßt sich eine sehr hohe Reproduzierbarkeit erreichen, was aus den dort angeführten Beispielen, wie auch aus vielen noch unveröffentlichten Messungen mit dieser Anordnung hervorgeht. Rosenberg kommt mit einer ähnlichen Anordnung, aber mit besseren Hilfsmitteln, zu entsprechend noch genaueren Resultaten.

3) Das Verhalten der Zellen in der Nähe der Glimmspannung ist durch die erwähnte Untersuchung Rosenbergs aufgeklärt.



Es wurde zunächst systematisch an mehreren Zellen geprüft, in welcher Weise das Verhältnis $i_1 : i_2$, das einem konstanten Verhältnis $I_1 : I_2$ entspricht, von der Zellenbelastung abhängt. Hierbei wurde, um jeden Einwand in bezug auf die Art der Lichtschwächung auszuschließen, stets dieselbe Schwächung benutzt; sie wurde durch eine bestimmte, gut definierte (siehe unten) Verschiebung eines Graukeils bewirkt. Außerdem verschafften wir uns durch eine unabhängige Messung den wahren Wert von $I_1 : I_2$.

II. Bei der ersten Gruppe von Messungen wurde die von v. Halban und Geigel beschriebene Kompensationsanordnung mit einer Zelle ohne wesentliche Abänderung verwendet. Wegen aller Einzelheiten sei auf die zitierte Abhandlung verwiesen.

Als Lichtquelle diente eine 50kerzige Nitralampe, die mit Belastungen von 16 bis etwa 4,5 Volt gebrannt wurde, was bei der verwendeten Wellenlänge einem Lichtstärkeverhältnis von etwa 150:1 entspricht. Ihre Betriebsspannung wurde mit einem Präzisionsvoltmeter von Th. Horn dauernd auf Konstanz geprüft. Zwischen der Quarzlinse und dem Zeissschen Monochromator war ein Goldbergscher auf eine Quarzplatte gegossener Graukeil montiert[1]). Das konstante Lichtstärkenverhältnis entsprach den beiden Keilstellungen 13,50 und 43,50 mm. Die Verschiebung des Keils betrug also 30 mm; sie wurde durch die Drehung einer von der Firma Zeiss montierten Mikrometerschraube bewirkt. Die Einstellung an der Schraubentrommel erfolgte, um toten Gang zu vermeiden, stets von der gleichen Seite und konnte auf Bruchteile der letzten Dezimale abgelesen werden; sie konnte also zweifellos mit einer Reproduzierbarkeit vorgenommen werden, welche die Genauigkeit der photoelektrischen Anordnung (siehe unten) noch beträchtlich übertraf. Besondere Versuche ergaben tatsächlich die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der zu einer bestimmten Keilstellung gehörigen Lichtstärke. Der Monochromator wurde auf 450 mμ eingestellt, da hier für die Kombination von Nitralampe und Kaliumzelle das Maximum des Photostromes liegt (vgl. v. Halban und Geigel, l. c., S. 223). Die beiden Spalte waren bis zur größten Öffnung (1,5 mm) erweitert. Alle bisher genannten Teile blieben während der Messungen unverändert und gut befestigt in ihrer Lage; der nötige Wechsel der Lichtstärke wurde nur durch Änderung der

[1]) Vgl. H. v. Halban und K. Siedentopf, ZS. f. phys. Chem. **100**, 208, 1922. Solche Graukeile — und auch entsprechende ebene Grauplatten — werden von der Ica A.-G. in Dresden mit jedem gewünschten Anstieg bzw. Absorption gegossen; sie zeichnen sich durch große Gleichmäßigkeit aus und sind im Sichtbaren praktisch grau.

Betriebsspannung der Nitralampe bewirkt. — Die Belastung der Zelle geschah durch eine Hochspannungsbatterie von kleinen Akkumulatoren, deren Spannung sorgfältig kontrolliert wurde. An den Schneiden des Elster-Geitelschen Elektrometers lagen je 200 Volt Hilfsspannung, um bei Festlegung sehr kleiner Kompensationsspannungen (Dunkeleffekt) mit hohen Empfindlichkeiten arbeiten zu können. Die beiden Xylolwiderstände wurden gegen einen Krügerschen Platin-Bernsteinwiderstand neu geeicht und zu 1,78 bzw. $2{,}16 . 10^{11}$ Ohm gefunden; wurden sie, wie fast immer, nebeneinander geschaltet, dann entspricht einem Volt Kompensationsspannung ein Photostrom von $1{,}03 . 10^{-11}$ Amp. Da die Messungen der größeren Genauigkeit der Ablesungen halber sich etwa zwischen 4 und 35 Volt bewegten, waren also die Photoströme rund 2 bis 3 Zehnerpotenzen größer als die der Tabelle II von Steinke und etwa 2 bis 4 Zehnerpotenzen kleiner als bei der Mehrzahl der Messungen von Elster und Geitel, wenn diese letzteren Autoren auch eine besondere Versuchsreihe anführen, welche die Größenordnungen 10^{-12} und 10^{-13} umfaßt. Wir haben, um Anschluß an die Steinkeschen Messungen zu gewinnen, auch Messungen unseres Lichtstärkeverhältnisses bei kleineren Lichtstärken vorgenommen: einmal schalteten wir die beiden Xylolwiderstände hintereinander, wo dann 1 Volt Kompensationsspannung der Photostromstärke $2{,}5 . 10^{-12}$ Amp. entspricht; weiter haben wir auch nach der Methode der Aufladezeit gearbeitet. Sonst haben wir uns mit der oben erwähnten Größenordnung der Photostromstärke (10^{-11} bis 10^{-10} Amp.) begnügt, da sie bei der praktischen Verwendung unserer Apparatur weitaus die wichtigste Rolle spielt. — Die Genauigkeit der mit dieser Anordnung vorgenommenen Messungen ist durch das verwendete Voltmeter begrenzt; es ist in 0,02 Volt geteilt und läßt 0,01 Volt noch schätzen. Das bedeutet gegenüber den kleinsten der verwendeten Spannungen 2 bis 3 Promille. Die Empfindlichkeit des Elektrometers hätte bei den meist verwendeten Spannungen eine wesentlich größere Genauigkeit gestattet (vgl. Rosenbergs Resultate mit einer besseren Kompensationsanordnung).

Um möglichste Vergleichbarkeit unserer Ergebnisse mit denen Steinkes herbeizuführen, wurden alle von ihm auf Grund des Studiums seiner Zelle für nötig erachteten Vorsichtsmaßregeln befolgt. Langsame Steigerung der Zellbelastung und reichliche Vorbelastung im Dunkeln vor der ersten Belichtung; Übergang nur von kleineren zu größeren Lichtstärken; sorgfältige Prüfung der Nachwirkungserscheinungen: nur solche Werte der Kompensationsspannung wurden anerkannt, die nach längerer Belichtung der Zelle konstant gefunden

wurden[1]). Ebenso wurde für alle Messungen der Dunkeleffekt berücksichtigt, wenn er auch fast immer nur einen sehr geringen Bruchteil der Absolutwerte der Kompensationsspannungen betrug und seine Berücksichtigung das Verhältnis i_1/i_2 auch bei sehr hohen Zellbelastungen nur um wenige Promille änderte. Der Einfluß der Zimmerbeleuchtung auf alle Messungen wurde geprüft; es zeigte sich in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen, daß er nur bei den kleinsten Lichtstärken der Nitralampe überhaupt bemerkbar war.

Wir untersuchten mit der Anordnung 5 verschiedene Zellen, über die Tabelle 1 eine Übersicht gibt; insbesondere wollten wir prüfen, ob die vollständige Verspiegelung der Zellen einen Effekt, wie den von Steinke gefundenen, begünstigt. Zelle Nr. I ist die einzige verspiegelte Zelle, über die wir verfügen; sie wurde früher noch wenig zu Messungen benutzt. Zelle Nr. II (Na) ist schon länger im Gebrauch. Zelle III ist schon seit mehreren Jahren sehr viel benutzt worden und hatte kürzlich längere Zeit Glimmentladung gehabt. Zellen IV und V waren neue, erst kürzlich gelieferte Exemplare, die noch nie zu längeren Messungsreihen benutzt worden waren.

Tabelle 1.

Nr. der Zelle	Beschreibung	Angaben über Glimmspannung
I	Kalium mit Argonfüllung. Salzmann, Hamburg, Nr. 11. Verspiegelt.	Nach langsamer Steigerung: 184 Volt.
II	Natrium mit Argonfüllung. Günther & Tegetmeyer, Nr. 4789. Nicht verspiegelt.	Nach langsamer Steigerung: 215 Volt.
III	Kalium mit Argonfüllung. Günther & Tegetmeyer, Nr. 4550. Nicht verspiegelt.	Nach zwei Tagen konstanter Belastung von 100 Volt: 116 Volt.
IV	Kalium mit Argonfüllung. Günther & Tegetmeyer, Nr. 4793. Nicht verspiegelt.	Mäßig rasche Steigerung: 205 Volt.
V	Kalium mit Argonfüllung. Günther & Tegetmeyer, Nr. 4792. Nicht verspiegelt.	Bei sehr langsamer Steigerung: 230 Volt; in einer zweiten Reihe mit rascherer Steigerung: 211 Volt.

Die Ergebnisse an diesen fünf Zellen sind in der Tabelle 2 niedergelegt. In ihr bedeuten: B. = Belastung der Zelle in Volt;

[1]) Mit der Zelle Nr. V wurde eine besondere Versuchsreihe ohne die zuletzt genannte Maßregel durchgeführt (bis zu 230 Volt Zellenbelastung). Die Ergebnisse unterscheiden sich nur um etwa 1 Proz. von den nach Steinkes Methode erhaltenen.

S. = Betriebsspannung der Nitralampe in Volt; D.-E. = Dunkeleffekt in Volt der zu seiner Kompensation nötigen Spannung; i_1 und i_2 = die Differenzen: V_1 — D.-E.; V_2 — D.-E., worin V_1 bzw. V_2 die Kompensationsspannungen bedeuten, die den Keilstellungen 13,50 und 43,50 entsprechen.

Tabelle 2.

Nr. der Zelle	B.	S.	D.-E.	$\log^{10} \frac{i_1}{i_2}$	Mittel	Bemerkungen
I	100	11,45	0,15	0,681	0,6810	1 Volt Kompensationsspannung entspricht $1{,}03 \cdot 10^{-11}$ Amp.
	149	10,16	0,15	0,681	0,6815	
	149	10,16	0,15	0,682		
	165	8,76	0,15	0,681	0,6810	
	176	7,37	0,20	0,683	0,6820	
	176	7,37	0,20	0,680		
	176	7,37	0,20	0,683		
II	50,6	16,0	< 0,01	0,687	0,6870	
	50,6	16,0	0,01	0,687		
	150,6	13,0	0,01	0,684	0,6850	
	150,6	13,0	0,01	0,686		
	168,4	11,2	< 0,01	0,682	0,6823	
	168,4	11,2	< 0,01	0,681		
	168,4	11,2	0,01	0,684		
	200,3	9,43	0,01	0,656	0,6560	
III	100,8	9,00	0,02	0,687	0,6870	
	100,8	9,00	0,02	0,687		
IV	50,3	16,0	0,015	0,682	0,6815	
	50,3	16,0	0,015	0,681		
	153,2	9,3	0,01	0,683	0,6835	
	153,2	9,3	0,01	0,684		
V	24,9	16,2	< 0,01	0,692	0,6925	
	24,9	16,2	< 0,01	0,693		
	50,5	16,2	0,01	0,683	0,6830	
	50,5	16,2	0,01	0,683		
	74,6	16,1	0,01	0,683	0,6835	
	74,6	16,1	0,01	0,684		
	150,3	11,0	0,01	0,680	0,6810	
	150,3	11,0	0,01	0,681		
	*)150,3	6,51	0,01	0,682		
	200,7	8,25	0,015	0,674	0,6735	
	200,7	8,25	0,015	0,673		

*) Hier 1 Volt = $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ Amp.

Mit der Zelle Nr. I wurde noch eine Messungsreihe nach der Aufladezeitmethode vorgenommen, um mit einer hochbelasteten verspiegelten Zelle im Gebiet der von Steinke vorzugsweise verwandten Photostromstärke (10^{-14} Amp.) zu arbeiten. Das Ergebnis ist folgendes (Bezeichnungen wie oben; t bedeutet Laufzeiten des Elektrometerfadens in Sekunden, Dunkeleffekt war nicht zu beobachten):

B.	S.	Keilstellung	t	$\log^{10} \frac{t_2}{t_1} = \log^{10} \frac{i_1}{i_2}$	Mittel
150,3	4,32	13,50	5,4	0,683	0,682
150,3	4,32	43,50	26,0		
150,1	4,32	13,50	4,8	0,681	
150,1	4,32	43,50	23,0		

Um zu entscheiden, welcher der verschiedenen erhaltenen Werte von $\log \frac{i_1}{i_2}$ nun tatsächlich dem $\log \frac{I_1}{I_2}$ entspricht, haben wir dieses letztere Verhältnis mit Hilfe der von v. Halban und Siedentopf[1]) beschriebenen Kompensationsanordnung mit zwei Zellen ermittelt. Dort wird die Schwächung durch die Keilverschiebung mit der durch den verstellbaren Sektor verglichen. Als Lichtquelle diente eine Gehlhoff-Lampe[2]). Es wurde mit demselben Monochromator und genau der gleichen Einstellung und Spaltbreite wie oben gearbeitet. Die Belastungen der beiden Zellen betrugen etwa 80 bzw. 140 Volt. Als Mittelwert aus 18 Messungen erhielten wir:

$$\log I_1 : I_2 = 0{,}6820 \pm 0{,}0008.$$

Von diesem wahren Wert weichen nur drei Werte der Tabelle II in höherem Grade ab. Es sind dies die Werte, die sich ergaben:

Mit Zelle II bei sehr hoher Belastung.

Mit Zelle V bei sehr hoher und sehr niedriger Belastung.

Dazu ist zu bemerken, daß Zelle II, die bei hoher Belastung eine so große Abweichung nach unten zeigt, auch in sehr ausgesprochener Weise die von Steinke an seiner Zelle beobachteten Nachwirkungen aufweist. Daß jedoch Diskrepanzen zwischen den Werten von $\frac{i_1}{i_2}$ und $\frac{I_1}{I_2}$ und starke Nachwirkung nicht eindeutig miteinander verknüpft sind, geht aus der Tatsache hervor, daß Zelle III zwar auch deutliche Nachwirkungserscheinungen, aber nur geringe, kaum die Fehlergrenze überschreitende Abweichungen der beiden Werte voneinander zeigt. Ob die Abweichung nach oben der schwach belasteten Zelle V eine allgemeine Erscheinung ist, haben wir nicht weiter untersucht, da so schwach belastete Zellen für Präzisionsmessungen selten verwendet werden. Um einen zufälligen Fehler kann es sich hier allerdings nicht handeln, denn diese Abweichung wurde bei dieser Zelle in der schon erwähnten zweiten Messungsreihe wiedergefunden.

---

[1]) H. v. Halban und K. Siedentopf, ZS. f. phys. Chem. **100**, 208, 1922.

[2]) G. Gehlhoff, ZS. f. techn. Phys. **1**, 224, 1920.

III. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung zeigt also, daß das Verhalten der von Steinke verwendeten Zelle als Ausnahme betrachtet werden muß: die Mehrzahl der edelgasgefüllten Alkalimetallzellen zeigt nur Abweichungen von der Proportionalität zwischen I und i von kleinerer Größenordnung; diese Abweichungen sind überdies noch bei ziemlich großen Werten der Zellenbelastung praktisch zu vernachlässigen, und selbst bei den größten Belastungen werden sie für viele Zwecke kaum eine Rolle spielen. Jedenfalls bleibt der Wert von $\frac{i_1}{i_2}$ bei allen von uns entsprechend untersuchten Zellen innerhalb eines weiten Spannungsbereiches praktisch gleich dem Wert $\frac{I_1}{I_2}$. Hält man sich weiter vor Augen, daß z bei Steinke gar keine „Konstante“ ist, sondern sich bei konstanter Belastung vor und nach der Belichtung als verschieden erweist (s. l. c., S. 232 ff.), so kann man sagen, daß unsere Abweichungen auch in den extremsten Fällen kaum die übersteigen, die man erhalten würde, wenn man aus den beiden verschiedenen Werten des Steinkeschen z die entsprechenden verschiedenen Photostromstärken berechnet.

Die Untersuchung von Steinke zeigt aber, daß man keine Zelle zu Messungen verwenden sollte, ohne sich vorher über ihre Eigenschaften vergewissert zu haben. Zellen mit abnormem Verhalten sollte man besser überhaupt nicht benützen und zur Erreichung der äußersten Genauigkeit nur eine Nullmethode verwenden, wie es Rosenberg (l. c.) und v. Halban und Siedentopf (l. c.) getan haben.

Ein Teil der zu dieser Untersuchung verwendeten Apparate wurde uns von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, Januar 1923.

Zur Theorie der positiven Säule.

Von **A. Partzsch** in Berlin-Karlshorst.

(Eingegangen am 30. Januar 1923.)

§ 1. Die Druckabhängigkeit des Gradienten in der positiven Säule. Bezeichnet man den Gradienten in der positiven Säule mit X, den Druck im Millimeter Hg mit p, so gilt nach den Ergebnissen vieler Arbeiten die Beziehung:

$$X = C p^m.$$

So findet M. Toepler[1]) aus Beobachtungen Homéns für i etwa 1 bis 2 mA und $p = 6$ bis 80 mm die Konstanten $C = 42$ und $m = 0{,}5$. Wilson[2]) erhielt für Ströme von 0,1 bis 1,0 mA in einem Rohr von 2,1 cm Durchmesser die Konstante $m = 0{,}5$ und in

Luft	$C = 34{,}9$	für $p = 0{,}2$ bis $p = 2{,}82$ mm
N_2	$C = 26{,}9$	für $p = 0{,}139$ bis $p = 0{,}85$ mm
H_2	$C = 28{,}0$	für $p = 0{,}25$ bis $p = 1{,}36$ mm

Neubert[3]) stellt das Goldsteinsche Gesetz der Schichten[4]) als einfache Folge obiger Beziehung zwischen Gradient und Druck dar. Er findet für eine Stromstärke von etwa 100 mA folgende Werte der Konstanten m:

Röhrendurchmesser	$d = 2{,}84$ cm,	$m = 0{,}542$
	$d = 3{,}92$ cm,	$m = 0{,}597$
	$d = 6{,}06$ cm,	$m = 0{,}635$

Ferner bestimmt Neubert aus den Messungen von Geiger[5]) in Stickstoff bei einem Röhrendurchmesser $d = 3{,}1$ cm den Exponenten m zu 0,612 bei 100 mA und zu 0,598 bei 1 bis 2 A.

Eine Erklärung für obiges Gesetz der Druckabhängigkeit, welches ich kurz als Goldsteinsches Gesetz bezeichnen will, ist von Seeliger[6]) versucht worden. Unter der Annahme, daß die im Atom sitzenden Ionisationselektronen durch die vorbeifliegenden Ladungsträger der positiven Säule gelockert werden, und daß andererseits diese Lockerung teils spontan zurückgeht, teils durch eine mit der Lorentzschen Stoßdämpfung ganz analoge Wirkung der umgebenden neutralen Moleküle rückgängig gemacht wird, leitet Seeliger das Goldsteinsche Gesetz für die Druckabhängigkeit der Schichtlänge ab.

---

[1]) Wied. Ann. **66**, 673, 1898.
[2]) Proc. Cambr. Soc. **11**, 249, 391, 1902; Phil. Mag. (6) **6**, 180, 1903.
[3]) Diss. Leipzig, 1913; Ann. Phys. **42**, 1454, 1914.
[4]) Goldstein, Berl. Ber. 876, 1881.
[5]) Ann. d. Phys. **22**, 973, 1906.
[6]) Ann. d. Phys. **38**, 764, 1912.

Auf einem anderen Wege sucht vorliegende Arbeit die Druckabhängigkeit der positiven Säule unter Zugrundelegung der Townsendschen Theorie der Stoßionisation zu erklären und an Stelle des Goldsteinschen Gesetzes eine Formel zu geben, die unter Verwendung der Townsendschen Konstanten für freie Weglänge und Ionisierungsspannung die Messungen gleichfalls darstellt.

Nach Townsend gilt für die Zahl α der von einem Elektron längs eines Zentimeters seiner Bahn durch Stoß erzeugten Elektronen die Beziehung:

$$\alpha = pNe^{-\frac{NVp}{X}}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet N die Stoßzahl der Elektronen pro Zentimeter beim Drucke $p = 1$ mm Hg und V die Townsendsche mittlere Ionisierungsspannung.

Nimmt man in erster Annäherung an, daß unabhängig vom Druck bei einer gewissen Stromstärke i gleich viel Elektronen neugebildet werden müssen, um den Verlust durch Diffusion nach den Rohrwänden und durch Rekombination auszugleichen, so folgt, daß für die positive Säule für eine gewisse Stromstärke und Rohrweite obiges α in Formel (1) konstant sein muß.

Die Konstanz der Zahl α setzt einen konstanten Verlust von Elektronen durch Diffusion nach den Rohrwänden und durch Rekombination voraus. Dies wird nur annäherungsweise erfüllt sein bzw. nur für einen gewissen Druckbereich gelten. Besonders bei hohen Drucken werden sich durch das Zurückweichen der positiven Säule von den Rohrwänden Abweichungen von der Konstanz ergeben.

Als Stütze für die angenäherte Konstanz von α möchte ich die Arbeiten von Ångström[1]) und Gehlhoff[2]) über die Strahlung der positiven Säule ansehen. Ångström bestimmt die Gesamtstrahlung und die durch eine Alaunplatte durchgelassene, hauptsächlich im sichtbaren Spektrum liegende Strahlung. Die sichtbare Strahlung nimmt im Druckbereich von 0,12 bis 1,64 mm Hg in Stickstoff nur wenig zu (vgl. Tabelle 11, l. c.). Die maximale Abweichung vom Mittelwert ist $\pm$ 20 Proz., was bei so schwierigen Messungen nicht bedeutend ist. Die Gesamtstrahlung nimmt stärker zu, die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt $\pm$ 30 Proz. Aus der Fig. 8 der Gehlhoffschen Arbeit sieht man, daß die gelbrote Helligkeit der positiven Säule in Stickstoff im Druckbereich 0,2 bis 1,2 mm unab-

1) Ann. d. Phys. **48**, 493, 1893.
2) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 349, 1919.

hängig vom Druck ist, da die in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgezeichneten Helligkeiten für verschiedene Drucke auf einer Kurve liegen. Aus den Ångströmschen Messungen folgt, daß mit wachsender Feldstärke : Druck der Anteil der sichtbaren Strahlung an der Gesamtstrahlung wächst und in Wasserstoff 63 Proz., in Stickstoff 95 Proz. erreicht. Welchen Bruchteil der Gesamtstrahlung die zu ionisierenden Stößen verbrauchte Energie ausmacht, darüber ist noch nichts bekannt. Es ist möglich, daß ein Teil der von Ångström gemessenen Gesamtstrahlung bei nicht ionisierenden Stößen als sehr langwellige Strahlung ausgestrahlt wird, und diese würde jedenfalls mit wachsendem Druck steigen, wodurch die mit dem Druck wachsende Gesamtstrahlung in den Ångströmschen Messungen erklärlich würde. Für ein gewisses Druckintervall zum mindesten wird man annehmen können, daß die Gesamtstrahlung und somit die zur Stoßionisation verbrauchte Energie konstant ist. Setzt man dann die Konstanz der mittleren Ionisierungsspannung voraus, so folgt die Konstanz von α in diesem Druckintervall.

Setzt man nunmehr in obiger Gleichung (1) α konstant, so kann man die Druckabhängigkeit des Gradienten X feststellen. Es ist zunächst:

$$\frac{p}{X} = \frac{1}{N V \log e}\left(\log p + \log \frac{N}{\alpha}\right). \tag{2}$$

Zwischen $\frac{p}{X}$ und $\log p$ besteht also eine lineare Beziehung. Die Richtung der Geraden, die man erhält, wenn man $\log p$ und $\frac{p}{X}$ in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einträgt, ist

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{1}{N V \log e} = \frac{1}{C}. \tag{3}$$

Hieraus läßt sich das Produkt der Townsendschen Konstanten N und V, die aus lichtelektrischen Messungen bekannte Stoletowsche Konstante NV für das Maximum des lichtelektrischen Stromes ermitteln. Aus (2) folgt:

$$X = \frac{N V \log e \, . \, p}{\log p + \log \frac{N}{\alpha}} = \frac{C p}{\log p + c}, \tag{4}$$

wobei

$$C = N V \log e, \quad c = \log \frac{N}{\alpha}.$$

Die Formel (4) ist in folgender Tabelle 1 auf Messungen Neuberts[1]) angewendet. p' und X' sind die von Neubert beobachteten

[1]) l. c., Diss. Leipzig, Tab. IX, S. 65, enge Schichtung, $d = 3{,}92$ cm.

Werte des Druckes und des Gradienten. Die Werte X sind durch graphische Aufzeichnung ausgeglichene Werte.

Legt man der Rechnung die Werte des Gradienten für $p = 1{,}025$ und $p = 0{,}051$ mm Hg zugrunde, so erhält man aus der Goldsteinschen Beziehung $X = Cp^m$ folgende Gleichung:

$$\log X_1' = 1{,}2483 + 0{,}585 \log p'.$$

Die Werte X_2 sind aus der neuen Beziehung

$$X_2' = \frac{32{,}38\, p'}{\log p' + 1{,}835}$$

berechnet. Man sieht, daß die Werte X_2' Abweichungen nach unten ergeben, während die Werte X_1' über den ausgeglichenen Werten X liegen. Die prozentualen Abweichungen sind für die Werte X_2' größer. Dies wird ganz anders, wenn man eine Temperaturkorrektion an den Drucken p' vornimmt. Man kann die Temperaturerhöhung nach der Arbeit von Warburg[1]) berechnen.

Tabelle 1.

Neubert: Wasserstoff, enge blaue Schichtung, $d = 3{,}92$ cm, $i =$ etwa 100 mA.

p'	X'	X	X_1'	X_2'	$\bar{u}$	p''	X_1''	X_2''
1,225	20,1	20,28	19,95	20,60	52,4°	1,038	20,11	20,63
1,025	17,97	17,97	17,97	17,97	43,9°	0,865	17,97	17,97
0,846	16,04	15,85	16,06	15,51	36,2°	0,753	16,49	16,16
0,698	13,26	13,98	14,37	13,48	29,8°	0,633	14,81	14,18
0,526	11,21	11,58	12,18	10,98	22,5°	0,489	12,63	11,71
0,434	9,76	10,28	10,87	9,53	18,5°	0,408	11,30	10,27
0,239	7,51	7,10	7,66	6,37	10,2°	0,231	7,94	6,91
0,107	4,55	4,60	4,80	4,01	4,6°	0,1056	4,89	4,30
0,051	3,10	3,10	3,10	3,10	2,1°	0,0506	3,11	3,10

Nimmt man an, daß die Wandstärke der Rohre 1 mm beträgt, so ergibt sich für eine Stromstärke von 100 mA bei einem Gradienten von 17,7 Volt/cm und bei dem Drucke 1 mm eine mittlere Temperaturerhöhung der positiven Säule gegen die Umgebung von 42,74° C. Hieraus sind unter $\bar{u}$ in der Tabelle 1 die mittleren Temperaturerhöhungen der positiven Säule für den jeweiligen Gradienten X berechnet. Bei einer Außentemperatur von 18° ergibt sich dann der neue Gasdruck p'' nach der Gleichung:

$$p'' = p' \cdot \frac{291}{291 + \bar{u}}.$$

1) Wied. Ann. **54**, 265, 1895.

Legt man wie oben die Werte des Gradienten X für $p' = 1{,}025$ und $p' = 0{,}051$ zugrunde, so ergeben sich für die korrigierten Werte des Druckes die folgenden numerischen Gleichungen:

$$\log X_1'' = 1{,}2935 + 0{,}619 \log p''$$

und

$$X_2'' = \frac{38{,}75\, p''}{\log p'' + 1{,}929}.$$

Man sieht, daß die Werte X_2'' nach der neuen Formel bessere Übereinstimmung mit den Werten X ergeben als die nach der ersten Formel berechneten X_1''.

Die neue Formel ergibt auch ein Wiederanwachsen des Gradienten bei niedrigem Druck, nachdem ein Minimum des Gradienten passiert worden ist. Für $p'' = 0{,}03$ mm wird $X_2'' = 2{,}86$ Volt/cm; $p = 0{,}02$ $X_2' = 3{,}36$; $p = 0{,}015$ $X_2'' = 5{,}52$ und für $p = 0{,}012$ wird X_2'' unendlich. Dieses Wiederanwachsen des Gradienten bei niedrigem Druck ist bis jetzt nur von Lilienfeld[1]) beobachtet worden. Die Erscheinung läßt sich schwer messend verfolgen, da bei diesen niedrigen Drucken die Entladung leicht aussetzt. Läßt sich die Entladung aufrecht erhalten, so herrscht ein höherer Druck, als die Druckmesser anzeigen, da bei niedrigen Drucken die Entladung zu ihrer Aufrechterhaltung Gas in die Entladungsbahn zieht, was ich häufig beobachten konnte.

Das Goldsteinsche und das neue Gesetz ist in folgender Tabelle 2 auf die Herzschen Messungen[2]) in Wasserstoff bei 1 mA angewendet; $\bar{u}$ bedeutet die aus der Warburgschen Arbeit (l. c.) berechnete mittlere Temperaturerhöhung der positiven Säule. Die Werte X_1' und X_2' sind unter Zugrundelegung des korrigierten Druckes p' aus folgenden numerischen Gleichungen berechnet:

$$\log X_1' = 1{,}32214 + 0{,}8314 \log p'; \quad X_2' = \frac{39{,}7\, p'}{\log p' + 1{,}7815}.$$

Tabelle 2.

Herz, Wasserstoff, Röhrendurchmesser $d = 1{,}5$ cm.

p	$\bar{u}$	p'	X	X_1'	X_2'
8	3,9⁰	7,895	117,0	117,0	117,0
7	3,3	6,91	105,0	104,9	104,8
6	2,7	5,95	92,6	92,6	92,5
5	2,1	4,96	79,5	79,7	79,5
4	1,6	3,97	64,5	66,1	66,1

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 631, 1906; Leipziger Ber. 60, 213, 1908.
[2]) Herz, Wied. Ann. 54, 244, 1895.

Beide Gesetze stellen für das geringe Intervall von $\frac{X}{p} = 14{,}5$ bis $\frac{X}{p} = 16{,}2$ die Beobachtungen gleich gut dar. Es sei darauf hingewiesen, daß der Exponent m des Goldsteinschen Gesetzes in den beiden Messungen stark voneinander abweicht: Neubertsche Messung: $m = 0{,}619$; Herzsche Messung: $m = 0{,}8314$. Im Gegensatz hierzu ist die Übereinstimmung der aus beiden Messungen berechneten Konstanten C bzw. NV des neuen Gesetzes überraschend gut:

Neubert . . . . $C = 38{,}75$; $NV = 89{,}3$,
Herz . . . . . . $C = 39{,}7$; $NV = 91{,}5$,

trotzdem sich die Stromstärken wie 1:100 und die Röhrendurchmesser wie 1:2,6 verhalten und die Messungen Neuberts in geschichteter, die von Herz in ungeschichteter Säule vorgenommen sind.

Wie verhält sich nun der hier bestimmte Wert von NV zu den von Townsend und von mir bestimmten Werten von NV? Townsend findet in Wasserstoff $NV = 130$, $N = 5{,}0$, $V = 26$ Volt. Meine Werte[1]) sind $NV = 153$, $N = 5{,}5$, $V = 27{,}8$ Volt. Obige Werte für NV stimmen zunächst in der Größenordnung überein, sie betragen 70 Proz. des Townsendschen Wertes.

Daß die hier ermittelten Werte für NV kleiner ausfallen als die aus lichtelektrischen Messungen gefundenen, kann folgende Ursachen haben.

1. Die an obigen Messungen angebrachte Temperaturkorrektion ist zu klein. Nimmt man eine doppelt so große Temperaturkorrektion $\bar{u}$ vor, die ungefähr der höchsten Temperatur u_0[2]) in der Mitte der positiven Säule entsprechen würde, so findet man für die Neubertsche Messung $NV = 103{,}4$, für die Herzsche Messung $NV = 99{,}7$, also schon 80 Proz. des Townsendschen Wertes. Neubert beobachtete, daß die Röhrenwand bei seinen Messungen Temperaturen weit über 100° annahm[3]), was für eine eher noch größere Temperaturkorrektion spricht.

In diesem Zusammenhang möchte ich, wie es schon öfter von anderen getan worden ist, erneut darauf hinweisen, daß Messungen an Gasentladungen, aus denen man quantitative Schlüsse auf den Mechanismus der Entladung ziehen will, bei konstanter Gasdichte vorgenommen werden müssen. Dies kann man bei Messungen in der positiven Säule am besten dadurch erreichen, daß die toten Räume um Kathode und Anode und im Saugstutzen möglichst klein gehalten werden. Die Röhre wird von der Apparatur abgeschlossen, am besten durch Abschmelzen. Die Druckmessung bzw. die Kontrolle der Druck-

1) Ann. d. Phys. 40, 157, 1913.
2) Warburg, l. c.
3) Neubert, Diss. Leipzig, S. 34.

konstanz erfolgt vorteilhaft durch ein Piranisches Hitzdrahtvakuummeter[1]). Die Anode und die Kathode, falls keine Glühkathode verwendet wird, werden zweckmäßig stark gekühlt.

2. Es ist eine leichter ionisierbare Gasbeimengung, z. B. Quecksilberdampf, vorhanden. Bei den Neubertschen Messungen war Quecksilberdampf ausgeschlossen, bei den Herzschen vorhanden.

3. Die bei Wasserstoff wesentlichste Ursache ist darin zu suchen, daß die Townsendsche Formel

$$\alpha = p N e^{-\frac{N V p}{X}}$$

bei den in der positiven Säule auftretenden niedrigen Werten von X/p (Messung von Neubert: X/p von 19,5 bis 61, Messung von Herz: 14,5 bis 16,2) nicht mehr voll genügt. Townsend bestimmt die Konstanten N und V für größere Werte von X/p, z. B. in Wasserstoff für $\frac{X}{p} = 100$ bis 300, Luft $\frac{X}{p} = 400$ bis 800. Die beobachteten Werte von α fallen dann für niedrige Werte von X/p größer aus als die Formel ergibt. Ich konnte dies in meiner oben zitierten Arbeit[2]) bestätigen. Man kann nun umgekehrt die obige Townsendsche Formel zugrunde legen und die Konstanten N und V so bestimmen, daß sie für ein Intervall von kleinen Werten von X/p genügen. Ich habe aus der Townsendschen Tabelle und Kurve[3]) die Werte von α/p für Wasserstoff entnommen und folgende Tabelle 3 berechnet:

Tabelle 3.

X/p	α/p	Intervall X/p	NV	N	V
30	0,080	—	—	—	—
40	0,200	30— 40	110,0	3,11	35,4
50	0,360	40— 50	117,8	3,78	31,2
60	0,554	50— 60	129,8	4,80	23,7
100	1,360	50—100	133,0	5,13	26,0

Man sieht also, daß der so direkt berechnete Wert von NV mit sinkendem X/p kleiner wird. Die Abweichung zwischen diesen Werten und den aus den Messungen an der positiven Säule berechneten ist nur noch gering, sie verschwindet bei Anbringung einer größeren Temperaturkorrektion (vgl. oben S. 196).

4. Es ist ferner möglich, daß, entsprechend den von van der Bijl[4]) ausgesprochenen Gedanken, durch die große Stromdichte in der posi-

[1]) Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. 8, 686, 1906.
[2]) l. c., S. 172.
[3]) Handbuch der Radiologie I, S. 247.
[4]) Phys. Rev. 10, 546, 1917.

tiven Säule angeregte Atome geschaffen werden, deren mittlere Ionisierungsspannung dann kleiner als die von Townsend gefundene in die Rechnung eingeführt werden müßte.

Sobald die von Lenard und von Franck und Hertz eingeleitete Erforschung der Einzelvorgänge bei der Stoßionisation so weit gelangt ist, an Stelle der Townsendschen Formel $\frac{\alpha}{p} = N e^{-\frac{N V p}{X}}$ eine verbesserte Stoßionisationsformel zu bieten, wird sich meines Erachtens ohne weiteres die Druckabhängigkeit des Gradienten in der positiven Säule noch besser darstellen lassen, als es oben durch Formel (4) geschehen ist.

Nachdem Formel (4) durch die Messungen in Wasserstoff bestätigt und der Anschluß der dabei ermittelten Werte für NV an die Townsendschen Werte festgestellt ist, soll die Formel auf die Messungen von Herz in mit naszierendem Natrium gereinigtem Stickstoff angewendet werden. Tabelle 13 der Herzschen Arbeit ist zugrunde gelegt. Die Druckkorrektion ist nach Warburg (l. c.) berechnet. In folgender Tabelle 4 ist p der von Herz angegebene Druck, $\bar{u}$ die mittlere Temperaturerhöhung der Röhre, die für $i = 1$ mA und den jeweiligen Gradienten berechnet ist. p' ist der korrigierte Druck, berechnet nach: $p' = \frac{p \cdot 291}{291 + \bar{u}}$.

Die Werte X' sind nach folgender Formel: $X' = \frac{57{,}6\, p'}{\log p' + 1{,}806}$ berechnet, die Konstanten sind aus den Gradienten für $p = 5$ und $p = 8$ ermittelt worden.

Tabelle 4. Herz, Stickstoff, Röhrendurchmesser $d = 1{,}5$ cm.

p	–		X beob.	X' ber.
8	25,4^0	7,35	158,5	158,5
7	22,7	6,50	141,8	143,0
6	20,1	5,61	125,5	126,8
5	17,5	4,71	109,5	109,5
4	15,0	3,81	93,9	92,0

Für Stickstoff ist die Konstante $C = 57{,}6$, hieraus folgt $NV = 133$. Dieser Wert beträgt nur 39 Proz. des Townsendschen Wertes 342 und meines Wertes 346. Dieser große Unterschied kann nicht allein durch eine zu kleine Temperaturkorrektion und die Unzulänglichkeit der Townsendschen Formel erklärt werden. Ich erblicke die Ursache in einer Verunreinigung des Stickstoffs durch Wasserstoff. Bei den in der positiven Säule auftretenden geringen Werten von X/p (in

Tabelle 4 $\frac{X}{p} = 21{,}6$ bis $24{,}6$) ist jedenfalls Wasserstoff bei der Ionisation bevorzugt. Nach Bishop[1]) setzt meßbare Stoßionisation in Wasserstoff bei $\frac{X}{p} = 20$, in Luft erst bei $\frac{X}{p} = 40$ ein. Vergleicht man außerdem die Werte von α, die für Wasserstoff und Stickstoff aus der Townsendschen Formel unter Zugrundelegung der Townsendschen Konstanten berechnet werden können, so sieht man aus Tab. 5, wie sehr Wasserstoff bei der Stoßionisation bevorzugt ist.

Tabelle 5.

X/p	α/p	
	Wasserstoff	Stickstoff
20	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$
30	$6{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$
40	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Für den starken Einfluß einer geringen Wasserstoffbeimengung auf den Gradienten spricht auch, daß sich Wasserstoff schon bei geringer Beimengung spektral bemerkbar macht. Die beste Stütze für obige Annahme des Wasserstoffeinflusses scheint mir die Arbeit von Gehlhoff[2]) zu sein. Gehlhoff fand in besonders reinem Stickstoff Gradienten, die wesentlich höher als die Werte aller bisherigen Beobachter liegen. Während z. B. Heuse[3]) bei 0,6 mA und $p = 1{,}4$ mm einen Gradienten von 35,7 Volt/cm fand, findet Gehlhoff bei $p = 1$ mm und 12 mA einen Gradienten von 54,1 Volt/cm. Reduziert man die Gehlhoffschen Werte auf gleiche Stromstärke, Druck und Röhrenweite, so würde der resultierende Gradient etwa doppelt so groß als der von Heuse gemessene sein.

Wendet man nun die neue Formel (4) auf die Gehlhoffschen Messungen an, so findet man ein stark veränderliches NV, so daß also hier die neue Gesetzmäßigkeit versagt. Ebenso genügt aber auch das Goldsteinsche Gesetz nicht mehr, da der Exponent m stark variiert und von 0,5 bis 0,1 abnimmt. Zur Erläuterung diene Tabelle 6. Die Werte von $\dot{N}V$ und m sind aus aufeinanderfolgenden Drucken und Gradienten berechnet. Die Werte für Druck und Gradienten sind für die Stromstärke von 20 mA aus Figur 1 der Gehlhoffschen Arbeit entnommen; von einer Temperaturkorrektion ist abgesehen worden, da sie die Konstanten gleichmäßig erhöht, an ihrem Verlauf aber nichts ändert.

[1]) Phys. ZS. **12**, 1148, 1911.
[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 350. 1919.
[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 270, 1899.

Dieses Versagen beider Formeln und die geringe Druckabhängigkeit bei den höheren Drucken (der Exponent m des Goldsteinschen Gesetzes beträgt nur wenig über 0,1, während sonst alle Werte in der Literatur über 0,5 liegen) könnte nur so erklärt werden, daß ganz reiner Stickstoff ähnlich wie Edelgase einen fast vom Druck

Tabelle 6. Gehlhoff, Stickstoff, $d = 2{,}0$ cm.

p	X	NV	m
0,05	24,6		
		896	0,50
0,075	30,15		
		725	0,504
0,10	34,7		
		294	0,126
0,20	37,9		
		196	0,256
0,40	45,4		
		117	0,182
0,60	48,9		
		86,2	0,100
0,80	51,3		
		66,6	0,130
1,00	52,8		

unabhängigen Gradienten besitzt. Sobald aber ganz reiner Stickstoff Edelgaseigenschaften aufweist, versagt natürlich die Townsendsche Formel und somit die Formel (4), ebenso auch das Goldsteinsche Gesetz. Gegen die Edelgaseigenschaften des Stickstoffs spricht aber wieder der hohe Gradient, der etwa 30 mal so groß ist, als z. B. in Argon.

Die Konstante $c = \log \frac{N}{\alpha}$ der Formel (4) beträgt in Wasserstoff $c = 1{,}7815$ (vgl. Formel vor Tabelle 2), in Stickstoff für dieselbe Rohrweite von 1,5 cm und Stromstärke von 1 mA $c = 1{,}806$. Folglich ist in Wasserstoff $\alpha = \frac{N}{60{,}5}$, in Stickstoff $\alpha = \frac{N}{64}$. Legt man die gefundenen Werte für $NV = 91{,}5$ bzw. $NV = 133$ und die Townsendschen Werte für $V = 26{,}0$ bzw. 27,6 Volt zugrunde, so ergibt sich für $i = 1$ mA und $d = 1{,}5$ cm in

$$\text{Wasserstoff:}\ \alpha = \frac{3{,}52}{60{,}5} = 0{,}0581,$$

$$\text{Stickstoff:}\ \alpha = \frac{4{,}82}{64} = 0{,}0753.$$

Legt man direkt die Townsendschen Werte für N zugrunde $N = 5{,}0$ bzw. 12,4, so ergibt sich für Wasserstoff $\alpha = 0{,}0826$, für Stickstoff $\alpha = 0{,}194$.

Es ergibt sich also, daß für beide Gase die Zahl der auf einen Zentimeter der positiven Säule durch Stoß erzeugten Ionen von gleicher Größenordnung ist. Multipliziert man die zuerst gefundenen Zahlen mit der mittleren Ionisierungsspannung V, so findet man für Wasserstoff 1,51 Volt, für Stickstoff 2,08 Volt. Nimmt man an, daß

die zur Stoßionisation verwandte Energie restlos in Lichtstrahlung umgewandelt wird, was vielleicht nur zum Teil geschieht, so gibt das prozentische Verhältnis obiger Zahlen zum Gradienten den Nutzeffekt der positiven Säule als Lichtstrahler für einen gewissen Druck und für 1 mA. Aus den Formeln vor Tabelle 2 und 3 ergibt sich für $p = 1$ mm in Wasserstoff $X = 22{,}2$, für Stickstoff $X = 31{,}9$. Hieraus ergibt sich der Nutzeffekt für Wasserstoff zu 6,8 Proz., für Stickstoff zu 6,5 Proz. Ångström[1]) hat beobachtet: in Wasserstoff bei 1,02 mm 1,3 Proz., in Stickstoff bei 1 mm 3,6 Proz.

Bringt man an der Herzschen Messung in Wasserstoff eine doppelt so große Temperaturkorrektion u an, so ergibt sich $C = 43{,}12$; $NV = 99{,}7$; $e = 1{,}977$; $\alpha = 0{,}0404$; Nutzeffekt 4,8 Proz. Erhöht man die Temperaturkorrektion an den Herzschen Messungen in Stickstoff um nur 45 Proz., so erhält man: $C = 66{,}13$; $NV = 152{,}3$; $c = 2{,}113$; $\alpha = 0{,}0424$; Nutzeffekt 3,7 Proz. Man sieht aus diesen Werten zunächst, wie stark sich α gegenüber den obigen Werten durch die geringe Korrektion geändert hat. Der Nutzeffekt in Stickstoff wird durch die geringe Erhöhung der Korrektion mit dem Ångströmschen Wert in Übereinstimmung gebracht. Man kann also schließen: Der Nutzeffekt der positiven Säule als Lichtstrahler aus den Ångströmschen Messungen stimmt für Stickstoff befriedigend überein mit dem berechneten Wert $\frac{\alpha . V . i}{X . i}$, in Wasserstoff beträgt der Ångströmsche Wert nur 19 bis 27 Proz. des berechneten, je nach der Druckkorrektion. Vielleicht liegt die Abweichung in Wasserstoff nur daran, daß die Temperaturkorrektion im Wasserstoff immer noch zu klein ist. Legt man z. B. die um 45 Proz. vergrößerte Stickstoffkorrektion zugrunde und reduziert sie auf die Wasserstoffgradienten, so findet man: $C = 57{,}76$; $NV = 133{,}0$; $c = 2{,}7425$; $\alpha = 0{,}00925$; Nutzeffekt 1,15 Proz. Der Wert von α in Wasserstoff würde dann ein Viertel des entsprechenden Wertes in Stickstoff betragen. Irgendwelche theoretischen Schlüsse hieraus lassen sich bei der Unsicherheit der anzubringenden Temperaturkorrektion nicht ziehen, es muß erst besseres Beobachtungsmaterial vorliegen.

Da α und V und somit die zur Stoßionisation verwendete Energie konstant ist, so folgt ohne weiteres, daß der Nutzeffekt der positiven Säule als Strahlungsquelle mit wachsendem Gradienten, also auch mit wachsendem Druck, abnimmt, was mit den Ergebnissen der Ångströmschen Arbeit übereinstimmt.

---

[1]) Ann. d. Phys. **65**, 815, 1898.



Die hier für die Erklärung der Druckabhängigkeit der positiven Säule zugrunde gelegte Konstanz von α läßt sich vielleicht auch für die Erklärung der Druckabhängigkeit der Dicke des Kathodendunkelraums verwenden. Ebert[1]) findet hierfür ein Gesetz, das formal mit dem Goldsteinschen Gesetz für die Schichtlänge übereinstimmt. Der Verfasser hofft später das Beobachtungsmaterial in dieser Hinsicht durcharbeiten zu können.

§ 2. Die Abhängigkeit des Gradienten vom Röhrendurchmesser. Den Röhrendurchmesser hat zuerst wohl Wehner[2]) in richtiger Weise in das Goldsteinsche Gesetz für die Schichtlänge in Wasserstoff eingeführt, und zwar auf Grund einer ihm von Jaffé vorgeschlagenen Ähnlichkeitsbetrachtung. Holm[3]) hat allgemein die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten durch Ähnlichkeitsbetrachtungen erschlossen. Gilt z. B. ein Gesetz für eine Röhrenweite von 1 cm und den Druck p, so erhält man das Gesetz für ein Rohr mit dem Durchmesser d cm, indem man Stromstärken und Potentiale ungeändert läßt, Drucke mit d multipliziert, Längen durch d dividiert, also Gradienten mit d multipliziert. Sonach wird aus der Formel (1), (2) und (4):

$$\alpha = p\,d\,N e^{-\frac{N V p}{X}}, \tag{5}$$

$$\frac{p}{X} = \frac{1}{N V \log e}\left(\log(p\,d) + \log\frac{N}{\alpha}\right), \tag{6}$$

$$X = \frac{p\,.\,N V \log e}{\log(p\,d) + \log\frac{N}{\alpha}} = \frac{C p}{\log(p\,d) + c}. \tag{7}$$

Formel (7) habe ich auf die Messungen von Herz (l. c., Tab. 4) in reinen Stickstoff ($i = 1{,}2$ mA) angewendet und finde durch graphische Bestimmung von C und c folgende Formel:

$$X' = \frac{54{,}2\,p'}{\log(p\,d) + 1{,}465}.$$

Folgende Tabelle 7 enthält die korrigierten Drucke p' und die beobachteten Werte X und berechneten Werte X'.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist befriedigend, obige Formeln und die Ähnlichkeitsbetrachtungen von Holm (l. c.) sind berechtigt.

Die Konstante $C = 54{,}2$ $N V = 125$ weicht wenig von den oben gefundenen Werten $C = 57{,}6$, $N V = 133$ ab.

---

[1]) Wied. Ann. **69**, 200 u. 373, 1899.
[2]) Ann. d. Phys. **32**, 49, 1910.
[3]) Phys. ZS. **15**, 289, 1914.

Tabelle 7. **Herz, Stickstoff.**

p	$d = 1$ cm			$d = 1{,}5$ cm			$d = 2{,}0$ cm			$d = 2{,}5$ cm		
	p'	X	X'	p'	X	X'	p'	X	X'	p'	X	X'
7,99	—	—	—	7,20	156,8	156,2	—	—	—	—	—	—
7,00	6,36	144,8	152,0	6,39	139,1	141,2	—	—	—	—	—	—
6,07	5,56	132,9	136,5	5,60	124,3	127,0	—	—	—	—	—	—
4,96	4,595	118,2	117,0	4,615	107,1	108,4	—	—	—	—	—	—
4,32	4,015	107,0	105,2	4,05	98,3	97,5	4,055	95,0	92,8	—	—	—
3,87	3,625	96,1	95,9	3,645	90,4	89,6	3,65	87,1	85,0	—	—	—
3,39	3,20	86,2	88,2	3,21	83,0	81,1	3,215	78,4	76,6	—	—	—
2,98	2,83	77,4	80,0	2,83	75,4	73,3	2,84	70,3	69,5	—	—	—
2,54	—	—	—	2,424	68 1	64,9	2,437	63,3	61,4	2,44	61,3	58,8
2,03	—	—	—	1,953	55,6	53,5	1,963	51,5	51,8	1,965	49,0	49,4
1,42	—	—	—	1,38	42,4	42,0	1,382	39,1	39,4	1,383	36,1	37,4
0,94	—	—	—	—	—	—	0,921	28,5	28,8	0,922	25,5	27,4

Zusammenfassung. Unter der Annahme, daß die Menge der in der positiven Säule durch Stoß neu zu erzeugenden Ionen für eine gewisse Stromstärke und Röhrenweite vom Druck unabhängig ist, wird unter Zugrundelegung der Townsendschen Stoßionisationstheorie ein neues Gesetz abgeleitet, das die Druckabhängigkeit des Gradienten ebensogut wie die bisher verwendeten empirischen Formeln wiedergibt. Aus diesem Gesetz folgt, daß der Gradient bei niedrigem Druck ein Minimum erreicht und bei weiter vermindertem Druck wieder ansteigt. Das in die Formel eingehende Produkt NV aus Stoßzahl und mittlerer Ionisierungsspannung weicht in Wasserstoff nur wenig von dem von Townsend gefundenen Werte ab. Die sich in Stickstoff ergebende Abweichung wird durch eine Wasserstoffbeimengung erklärt, die die Werte des Gradienten bei den bisherigen Beobachtungen mit Ausnahme der Messungen von Gehlhoff gefälscht haben dürfte. Die Zahl α der ionisierenden Zusammenstöße ist in Wasserstoff und Stickstoff für eine gewisse Stromstärke und Röhrenweite von gleicher Größenordnung. Aus der Zahl α läßt sich der Nutzeffekt der positiven Säule als Lichtstrahler, wenig abweichend von den Ångströmschen Messungen, berechnen, er nimmt mit wachsendem Druck ab. Unter Zugrundelegung der Holmschen Ähnlichkeitsbetrachtungen wird zum Schluß der Röhrendurchmesser in das Gesetz für die Druckabhängigkeit der positiven Säule eingeführt.

Berlin-Karlshorst, 30. Januar 1923.

Zum Rotationsproblem der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Kornel Lanczos** in Freiburg i. B.

(Eingegangen am 1. Februar 1923.)

Die außerordentlich schöne Deutung, welche die allgemeine Relativitätstheorie für die Coriolis- und die Zentrifugalkraft gibt, beruht bekanntlich im wesentlichen darauf, daß das euklidische Linienelement auf rotierende Koordinaten transformiert wird[1]). In der allgemeinen Relativitätstheorie muß der Beschleunigungsvektor des euklidischen Raumes durch gewisse Zusatzglieder ergänzt werden, um zu einem wirklichen Vektor zu kommen. Nicht die $-\ddot{x}_i$, sondern die Größen:

$$-\ddot{x}_i - \left\{ {r s \atop i} \right\} \dot{x}_r \dot{x}_s \tag{1}$$

bilden die kontravarianten Komponenten eines Vektors, den man als Beschleunigungsvektor der allgemeinen Relativitätstheorie bezeichnen kann[2]). Dieser erscheint somit zusammengesetzt aus zwei Teilen, denen aber gesondert keine objektive Bedeutung zukommt. Einerseits die eigentliche Beschleunigung: $-\ddot{x}_i$, andererseits eine in den Geschwindigkeitskomponenten quadratische Summe:

$$-\left\{ {r s \atop i} \right\} \dot{x}_r \dot{x}_s . \tag{2}$$

Wollen wir das Grundgesetz der Dynamik: „Masse mal Beschleunigung gleich treibende Kraft" auch weiterhin beibehalten, so können wir das tun, nur müssen wir dann zu den gegebenen Kräften noch eine „scheinbare" von der Weltmetrik herrührende Kraft hinzufügen von dem Betrag:

$$F^i = m \left\{ {r s \atop i} \right\} \dot{x}_r \dot{x}_s , \tag{3}$$

wenn m die Masse bedeutet. Die Kraft F^i läßt sich für kleine Geschwindigkeiten in drei Teilkräfte sondern, indem wir den Index 4 separieren und die Summationsindizes nur die drei räumlichen

---

[1]) Siehe z. B. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie II, 162, 1921.
Eine zusammenfassende Darlegung der hier behandelten und kritisierten Anschauungen siehe A. Kopff, Das Rotationsproblem in der Relativitätstheorie. Die Naturwissenschaften 9, 9, 1921.

[2]) Die Punkte bedeuten Differentiation nach dem Linienelement ds, dessen räumlichen Teil wir als positiv voraussetzen. Darum das negative Vorzeichen im Ausdruck (1).

Koordinaten durchlaufen lassen. Wir erhalten so eine von der Geschwindigkeit unabhängige Kraft (I):

$$\frac{m}{g_{44}}\begin{Bmatrix}4\,4\\ i\end{Bmatrix},$$

eine Kraft (II), welche linear von den Geschwindigkeitskomponenten abhängt:

$$\frac{2\,m}{g_{44}}\begin{Bmatrix}4\,s\\ i\end{Bmatrix}x'_s,$$

und schließlich eine Kraft (III), wo die Abhängigkeit quadratisch ist:

$$\frac{m}{g_{44}}\begin{Bmatrix}r\,s\\ i\end{Bmatrix}x'_r\,x'_s.$$

Die Striche sollen Ableitung nach der Zeit bedeuten. Beispiele für diese „Scheinkräfte" sind nicht nur die Zentrifugal- und Corioliskräfte, die bei einem rotierenden euklidischen Koordinatensystem auftreten, sondern auch die Gravitationskräfte, da die freie Bewegung in einem Gravitationsfelde nach der Einsteinschen Theorie eine kräftefreie Bewegung ist. Und zwar ist die Newtonsche Gravitationskraft wie auch die Zentrifugalkraft ein Beispiel für die Kraft (I), die Corioliskraft für die Kraft (II), während die Kraft (III) wegen ihrer Kleinheit gewöhnlich nicht in Frage kommt.

Um eine Anwendung für den uns hier prinzipiell interessierenden Fall der Rotation zu geben, transformieren wir also das euklidische Linienelement:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - dt^2$$

auf rotierende Koordinaten, indem wir statt x und y neue Variablen einführen, die in Form folgender komplexen Gleichung zusammengefaßt werden können:

$$x + i\,y = e^{i\omega t}(\bar{x} + i\,\bar{y}).$$

Das transformierte Linienelement lautet:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - 2\,\omega\,y\,dx\,dt + 2\,\omega\,x\,dy\,dt - [1 - \omega^2(x^2 + y^2)]\,dt^2.$$

ω ist dabei die Winkelgeschwindigkeit der Rotation. Für kleine Geschwindigkeiten resultiert nun für die Kraft (I) — also für die Zentrifugalkraft:

$$\left.\begin{aligned}X &= m\,\omega^2 x\\ Y &= m\,\omega^2 y\end{aligned}\right\},$$

für die Kraft (II) — die Corioliskraft:

$$\left.\begin{aligned}X &= 2\,m\,\omega\,y'\\ Y &= -2\,m\,\omega\,x'\end{aligned}\right\},$$

eine Z-Komponente tritt in beiden Fällen nicht auf.

Wir bemerkten, daß die Kraft (3) nur als „scheinbare Kraft" zu betrachten ist, da sie keinen wirklichen Vektor darstellt und nur durch das zufällig benutzte Koordinatensystem bedingt wird. Sie kann bei geeigneter Wahl der Koordinaten hervorgerufen und auch zum Verschwinden gebracht werden. Das ist im allgemeinen richtig, aber doch mit einer Ausnahme, und gerade dieser Ausnahme kommt die größte Bedeutung zu. Man pflegt zu sagen: „An einem rotierenden elastischen Körper greifen die Zentrifugalkräfte an und die dadurch hervorgerufenen elastischen Spannungen halten ihr das Gleichgewicht". Hier betrachten wir die Zentrifugalkraft als eine durchaus reelle Kraft, und zwar mit Recht. Denn unsere Aussage ist nur eine bequemere Formulierung für das Bewegungsprinzip, welches hier lauten würde: „Damit die Rotation möglich sein soll, muß eine entsprechende zentripetale Kraft vorhanden sein". Wir haben sozusagen die Glieder der Bewegungsgleichung auf eine Seite geschafft und das dynamische Grundprinzip so formuliert: „Treibende Kraft minus Masse mal Beschleunigung ist gleich Null". Die abzuziehende Größe pflegt man auch als „Trägheitskraft" zu bezeichnen, und tatsächlich ist die Einführung dieses Begriffes sehr vorteilhaft, aber nur für ein Koordinatensystem, in welchem die Massen ruhen, also z. B. bei der Rotation für ein mitrotierendes Koordinatensystem. Dann hält die Trägheitskraft — das ist hier die Zentrifugalkraft — mit den äußeren Kräften das Gleichgewicht. In einem s o l c h e n Koordinatensystem gemessen, bekommt aber auch die Kraft (3) e i n e o b j e k t i v e B e d e u t u n g. Wir messen ja dann eigentlich den Vektor:

$$m\left(\ddot{x}_i + \begin{Bmatrix} r\,s \\ i \end{Bmatrix} \dot{x}_r \dot{x}_s\right), \tag{4}$$

also die Trägheitskraft der allgemeinen Relativitätstheorie, nur daß das erste Glied wegfällt, weil die Beschleunigung Null ist. (Wir denken hier nur an die drei räumlichen Komponenten: $i = 1, 2, 3$. Dadurch ist aber die Trägheitskraft schon charakterisiert, da die vierte Komponente infolge der Energiegleichung schon durch die drei anderen bestimmt wird.) Ist insbesondere nicht nur die Beschleunigung, sondern auch die Geschwindigkeit Null, so kommt nur die Kraft (I) in Frage, d. h. wir haben nur die drei Größen zu bilden:

$$\frac{m}{g_{44}} \begin{Bmatrix} 4\,4 \\ i \end{Bmatrix}. \tag{5}$$

Damit haben wir auch die äußere Kraft gemessen, welche nötig ist, um den Punkt dauernd in Ruhe zu behalten und welche der Trägheitskraft das Gleichgewicht hält.

Wir können also zusammenfassend sagen, daß die Kraft (3) im allgemeinen eine scheinbare Kraft repräsentiert, jedoch zu einer wahren Kraft — zur Trägheitskraft — wird, wenn man sie in einem „Ruhsystem" mißt. Die Trägheitskraft hängt, abgesehen von der Masse, nur von den Koeffizienten der Maßbestimmung, also von rein geometrischen Größen ab. Das ist auch selbstverständlich, bildet doch die Trägheitskraft ein Maß für die Abweichung von der geodätischen Linie, ist somit ihrem Wesen nach ein geometrischer Begriff. In einem reinen Gravitationsfeld ist die Trägheitskraft gleich Null. Sie tritt immer auf, wenn es sich um eine Zwangsbewegung handelt, wo der Massenpunkt durch äußere Kraft aus der geodätischen Linie abgelenkt wird — als einfachstes Beispiel bei der Rotation[1]).

Für diesen Fall leiteten wir die auftretende Trägheitskraft aus der rein euklidischen Metrik ab — also ohne jede Berücksichtigung der gravitierenden Massen. Um so merkwürdiger ist die allgemein verbreitete Behauptung — und insbesondere in den popularisierenden Darstellungen der Theorie wird dieser Punkt mit Nachdruck unterstrichen —, diese Trägheitskraft sei als Wirkung des durch die äußeren Massen erzeugten Gravitationsfeldes aufzufassen. Es ist ja an und für sich gerechtfertigt, die Zentrifugalkraft — überhaupt die Trägheitskraft — als Gravitationswirkung zu betrachten, ist sie doch der Ausfluß des metrischen Feldes, und dieses metrische Feld ist ja gerade das Gravitationsfeld. Was aber nicht gut einzusehen ist, das wäre die Rolle, welche dabei die äußeren Massen spielen sollten. Es kommt doch gerade auf solche Stellen des Feldes an, wo selbst eine Masse vorhanden, und braucht man nur eine genügend große Massendichte anzunehmen, um das äußere Feld dem eigenen gegenüber verschwindend klein zu machen.

Tatsächlich wird auch kein exakter Beweis für jene Behauptung gesucht, sondern man begnügt sich mit einer logischen Schlußfolgerung, die darauf zurückgeht, daß bei dem alleinigen Vorhandensein einer einzigen Masse keine Zentrifugalkräfte auftreten dürften, da das einer absoluten Bewegung gegenüber dem leeren Raum gleichkommen würde, was nach der Relativitätstheorie, deren Wesen man gerade darin erblickt, daß sie die Bewegung als etwas rein relativ Bedingtes auffaßt, als sinnlos zu betrachten ist. Da also die Zentrifugal-

[1]) Ich habe absichtlich etwas ausführlicher diese elementaren Voraussetzungen rekapituliert, trotzdem es genügend bekannte Tatsachen sind. Die meisten Mißverständnisse auf dem Gebiete der Relativitätstheorie beruhen ja dennoch immer wieder auf einer irrtümlichen Auffassung der prinzipiellen Grundlagen.

kraft bei Verschwinden der äußeren Massen mitverschwinden müßte, so kann der Grund für ihr Auftreten nur im Vorhandensein dieser Außenwelt und der Rotation ihr gegenüber gesucht werden. Nun kann aber nicht bestritten werden, daß nach den ursprünglichen Einsteinschen Gravitationsgleichungen auch bei Verschwinden jeder Materie immer noch der euklidische Raum übrig bliebe, wodurch die Möglichkeit einer absoluten Rotation und der damit verbundenen Zentrifugalkraft nicht aufgehoben ist. Darum sollen diese Gleichungen der Forderung der Relativität nicht völlig gerecht werden. Man fordert vielmehr Feldgleichungen, welche, kurz gesagt, keine singularitätenfreie Lösung zulassen, wo also das Feld durch die Materie allein schon vollständig bestimmt sein soll [1]). Oder wenigstens wird nur eine solche Lösung als physikalisch annehmbar betrachtet, bei welcher das Verschwinden jeder Materie auch das Verschwinden des ganzen metrischen Feldes nach sich zieht. Einstein wurde durch solche Überlegungen zu seinen „kosmologischen" Gleichungen geführt.

Meines Erachtens würde uns auch dadurch nicht geholfen sein. In welcher Geometrie auch immer, wir werden immer ein „Normalkoordinatensystem" einführen können [2]) und müssen dann zur Feststellung der Metrik Lage und Verteilung des Materientensors angeben. Bei einer räumlichen Verteilung der Materie wird durch Angabe der Verteilungsfunktion für den Materietensor auch die Lage der Materie mitbestimmt, während bei einer flächenhaften Verteilung sowohl Lage der materiellen Schichten (im vierdimensionalen Weltraum), wie die materielle Belegung auf ihnen als gleichnotwendige Bestimmungsstücke zur Charakterisierung einer Metrik erforderlich sind. Dabei kann die Lage der Oberflächen beliebig vorgeschrieben sein, während die Verteilung des Materietensors durch die Orthogonalitäts- und die Divergenzbedingung eingeschränkt ist. Es liegt gar kein Grund vor, und ist jedenfalls zur Existenz einer Geometrie nicht erforderlich, die Weltlinien einer einzig existierenden Masse notwendigerweise als geodätisch vorauszusetzen, damit die Trägheitskraft verschwinde. Denken wir uns der einfacheren Vorstellung halber den Raum als eindimensionales Kontinuum, so daß die Raum-Zeit-Welt durch eine krumme Fläche unseres euklidischen Anschauungsraumes dargestellt sei. Es sei ein Massenpunkt vorhanden, — dessen Weltlinie wird geometrisch eine Kante der Weltfläche bilden.

---

[1]) Einstein bezeichnet das als „Machsches Prinzip". Siehe Einstein, Ann. d. Phys. **55**, 241, 1918.

[2]) Siehe meine Arbeit: Zur Theorie der Einsteinschen Gravitationsgleichungen. ZS. f. Phys. **13**, 7, 1923.



Die Einsteinschen Gravitationsgleichungen sagen jetzt aus, daß die Weltfläche eine abwickelbare Fläche ist. Offenbar kann man aber zwei abwickelbare Flächen so zusammensetzen, daß sie sich in irgend einer beliebigen Kante schneiden, die keinesfalls geodätisch zu sein braucht. Bei den kosmologischen Gleichungen haben wir es mit auf eine Kugel abwickelbaren Flächen zu tun, aber auch das ändert nichts Wesentliches an der Sache. Das Beispiel, welches gewöhnlich zur Illustration der Verhältnisse bei den kosmologischen Gleichungen angeführt wird: die Einsteinsche „Zylinderwelt" gehört in Wirklichkeit nicht hierher. Denn diese will den Zustand der Welt im großen charakterisieren, mit gleichmäßig verteilt gedachter Materie, und kann für die Abstraktion eines einzigen im Weltraum vorhandenen Körpers nicht in Frage kommen. Die Anschauung, eine solche Vorstellung wäre hier gar nicht zulässig, da es für die kosmologischen Gleichungen überhaupt keine masseleere Welt gibt, auch nicht die Möglichkeit, die Masse an nur einer Stelle konzentriert zu denken, ist irrtümlich. Für ein positiv-definites Linienelement ist das ohne weiteres einzusehen. Hier übernimmt die sphärische Geometrie die Rolle der euklidischen, und die masseleere Welt wird dargestellt durch eine Kugel des fünfdimensionalen Raumes. Der Umstand, daß die Maßbestimmung einen pseudoeuklidischen Charakter hat und die entsprechende „Pseudokugel" zu einer offenen Fläche wird, ändert aber nichts an der Tatsache, daß jedenfalls invariantentheoretisch gar kein Grund vorliegt, diese masseleere Lösung zu verwerfen und in ihr nicht vielmehr das vollwertige Äquivalent für die pseudoeuklidische Welt der ursprünglichen Feldgleichungen zu erblicken [1]). Weiterhin ist zu bemerken, daß die Einsteinsche Zylinderwelt gar nicht eine spezifische Lösung der kosmologischen Gleichungen darstellt, sondern auch mit den ursprünglichen Gleichungen verträglich ist, wenn die Materie nach Art einer die ganze Welt erfüllenden ruhenden inkompressiblen Flüssigkeit betrachtet wird. Das kosmologische Glied repräsentiert dann den überall vorhandenen konstanten negativen Druck in dieser Flüssigkeit [2]).

---

[1]) Siehe auch meine Arbeit: Bemerkung zur de Sitterschen Welt. Phys. ZS. **23**, 539, 1922. Allerdings bringt das von de Sitter angegebene Linienelement nur einen Teil dieser Pseudokugel zur Darstellung.

[2]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **19**, 20, 1918. Daselbst wird eine gewisse „Newtonsche gravitierende Masse" eingeführt mit der Dichte: $T_4^4 - T_1^1 - T_2^2 - T_3^3$, wodurch die Gesamtmasse der Welt verschwinden soll und so auch das Vorhandensein negativer Massen postuliert werden müßte. In Wirklichkeit kommt dieser Größe gar keine relativ-theoretische Bedeutung zu. Es ist vielmehr wesentlich, daß sich die Massendichte $\mu = T_4^4$ tatsächlich mit dem richtigen

Ich glaube, die ganze angebliche Schwierigkeit, der man, wie soeben bemerkt, auch durch Einführung der kosmologischen Gleichungen nicht abhelfen kann, wird dadurch heraufbeschworen, daß man dem Begriff der Bewegung eine allzu wichtige Rolle zuschreibt, die ihr in Wirklichkeit gar nicht zukommt. Von einer vierdimensionalen Betrachtungsweise aus gibt es ebensowenig eine relative Bewegung, wie eine absolute. „Bewegung“ bedeutet Ortsveränderung in der Zeit und bedingt daher eine nur als rein subjektive Bewußtseinserscheinung geltend zu machende, durch biologische Umstände vermittelte Spaltung der Welt in Raum und Zeit. Man kann noch so viele Ausmessungen machen in beliebigen räumlichen Bezugssystemen — man wird so nie zur Konstruktion der Weltmetrik gelangen. Der Anschauungsraum bedeutet ja im allgemeinen irgend eine Weltfläche des Weltraumes. Man kann sich eine Schar solcher Flächen so gelegt denken, daß die auf ihnen gemessenen geodätischen Entfernungen der Weltpunkte voneinander zeitlich konstant bleiben — also relative Ruhe herrscht. Ebenso kann man durch Verbiegung dieser Flächen eine relative Bewegung der Punkte gegeneinander hervorrufen. In Wirklichkeit gibt es nur ein wahres Bezugssystem und das ist der ganze vierdimensionale Weltraum. Objektiv sind die Skalaren, Vektoren, Tensoren dieses Weltraums — im allgemeinen Gebilde, denen auch geometrisch ein Sinn beizulegen ist. Insbesondere wird der Begriff der Bewegung eines Punktes ersetzt durch die Krümmungsverhältnisse einer Weltlinie, also Beziehungen, für welche die Existenz oder Nichtexistenz von noch anderen Weltlinien belanglos ist. Es liegt nichts im Wege, die Weltlinie eines einzig im Weltraum vorhanden gedachten Körpers als Schraubenlinien vorauszusetzen, was in physikalischer Interpretation einer absoluten Rotation entsprechen würde — trotzdem eine solche Bewegung begrifflich sinnlos ist. Es können also auch an jenem Körper die Zentrifugalkräfte angreifen, und muß die Auffassung, als würde es sich bei der Zentrifugalkraft um eine Wirkung der äußeren Massen handeln, als irrtümlich bezeichnet werden. Ob wir dieses oder jenes System von Feldgleichungen wählen, bleibt dabei belanglos.

Vorzeichen, nämlich positiv ergibt und in demselben Zusammenhang mit dem Krümmungsradius der Welt steht: $R = \sqrt{\frac{3}{\mu}}$, wie das im Innern einer inkompressiblen Flüssigkeit allgemein sein muß. (Vgl. z. B. Laue, l. c. II, S. 232.) Problematisch ist nur, wie der mittlere Druck der Welt negativ werden kann. Doch gehört die Untersuchung dieser Frage nicht hierher und möchte ich die diesbezüglichen Entwicklungen demnächst an anderer Stelle und in anderem Zusammenhang bringen.



Dann muß noch ein Umstand beobachtet werden. Bei der Berechnung der Zentrifugalkraft als Trägheitskraft bei einer Rotation haben wir das Gravitationsfeld der Massen vernachlässigt und mit dem rein euklidischen Linienelement gerechnet. In Wirklichkeit setzt sich diese Trägheitskraft aus Zentrifugalkraft und Gravitationswirkung zusammen, und diese beiden Teile lassen sich auf invarianten-theoretischem Wege gar nicht voneinander trennen. Wollen wir also konsequent sein, so haben wir statt Zentrifugalkraft von der gesamten Trägheitskraft zu reden. Nach dem obigen Gedankengang sollte dann die Trägheitskraft für einen isolierten Körper verschwinden müssen. Damit würde aber selbst die statische kugelsymmetrische Lösung der Feldgleichungen in physikalischer Beziehung zu beanstanden sein, obwohl da doch bestimmt von einer Bewegung keine Rede sein kann. Denn auch da verschwindet die Trägheitskraft im Innern und an der Oberfläche der Kugel nicht. Offensichtlich ist es hierbei gleichgültig, ob man noch ein kosmologisches Glied hinzunimmt oder nicht. Dieses Glied macht sich erst in großen Entfernungen bemerkbar, für das Innenfeld einer genügend kleinen gravitierenden Kugel ist es belanglos.

Die Trägheitskraft würde aber tatsächlich verschwinden z. B. für einen Hohlzylinder, der mit einer solchen Geschwindigkeit rotierte, daß Gravitationskraft und Zentrifugalkraft sich im Gleichgewicht hielten. Wir kommen also zum paradoxen Ergebnis, daß wir gerade durch eine „absolute Rotation“ das erreichen können, was wir fordern, um einer absoluten Bewegung aus dem Wege zu gehen. Ich möchte noch einmal hervorheben, daß meines Erachtens gar keine Möglichkeit besteht, den Begriff der Bewegung auf einer invarianten-theoretisch befriedigenden Weise zu fassen. Denn wir müßten hierzu die Existenz eines absoluten Raumes voraussetzen, was nach der Relativitätstheorie nicht zulässig ist. Die Vorstellung einer Bewegung beruht von Haus aus und ganz wesentlich auf dem Umstande, daß die Erscheinungsform der Außenwelt für unser Bewußtsein in zwei wesensverschiedene Elemente — nämlich Raum und Zeit — gespalten auftritt, welcher Dualismus in der Relativitätstheorie überwunden — damit aber auch der „Bewegung“ jede objektive Bedeutung abgesprochen wird. Das gilt nicht nur für die absolute Bewegung, sondern auch für die relative. Ja, man muß sagen, für eine „absolute Bewegung“ ließe sich noch eher eine entsprechende Interpretation finden. In der speziellen Relativitätstheorie betrachten wir die Rotation als eine absolute Bewegung. Mit welcher Begründung? Weil sich eine solche Bewegung objektiv nachweisen läßt, es treten bei ihr beobachtbare physikalische

Veränderungen auf. Und warum lassen sich solche Veränderungen konstatieren? Weil die Weltlinien eines rotierenden Körpers nicht gerade, sondern gekrümmt sind; zur Aufrechterhaltung eines solchen Zustandes ist aber eine wirkende Kraft nötig, deren Erzeugung irgendwelche physikalische Veränderungen bedingt. Man braucht nur statt „gerade“ „geodätisch“ zu sagen, um dieselbe Definition auch für die allgemeine Relativitätstheorie in Anwendung zu bringen [1]). Der ganze Unterschied ist nur der, daß die Raum-Zeit-Welt der speziellen Relativitätstheorie von der Materie unabhängig existiert, während sie hier erst durch die Materie erzeugt wird. Aber, wie wir oben sahen, muß zur Festlegung einer Metrik auch die Lage der Materie gegeben sein, und darum ist es möglich, daß die Materie ihrem eigenen Felde gegenüber auch hier eine „absolute Bewegung“ ausführt. Wollte man darin eine Verletzung des allgemeinen Relativitätsgedankens erblicken und daraus einen logischen Widerspruch konstruieren, so würde man mit den Gesetzen der Differentialgeometrie zusammenstoßen und zum Resultat gelangen, daß selbst diese nicht ohne weiteres auf die Naturvorgänge anzuwenden sind. Viel näherliegend scheint es aber, den Widerspruch dadurch zu beseitigen, daß man gleich von vornherein auf jeden Versuch verzichtet, in die geometrische Betrachtungsweise Elemente hineinzubringen, die ihrem ganzen Charakter zuwiderlaufen [2]).

Es gibt nur eine einzige exakte Untersuchung, die es tatsächlich plausibel zu machen scheint, daß die Zentrifugalkraft als eine Gravitationswirkung der äußeren Massen aufzufassen ist. Das ist die bekannte Thirringsche Berechnung, wonach im Innern einer rotierenden Hohlkugel Zentrifugal- und Corioliskräfte auftreten sollen [3]). Diese Untersuchung weist aber einen großen Mangel auf: der ihr zugrunde gelegte Materietensor ist nicht divergenzfrei. Darum repräsentiert auch das berechnete Schwerefeld gar keine wirkliche Lösung der Feld-

---

[1]) Dabei würde aber der Begriff „Bewegung“ seinen ganzen sinnlich-anschaulichen Charakter einzubüßen haben. Man könnte dann immer von einer absoluten Bewegung reden, wenn irgendwo eine Trägheitskraft auftritt. Damit würde aber auch den Punkten einer ruhenden homogenen Kugel in einem statischen kugelsymmetrischen Gravitationsfeld eine absolute Bewegung zuzuschreiben sein, was offenbar sinnlos ist.

[2]) Es ist damit so ähnlich bestellt, wie mit den mechanischen Deutungsversuchen für den Äther, veranlaßt durch die große und unmittelbar einleuchtende „Evidenz“ der mechanischen Vorstellungen. Mit der Zeit schwinden solche Versuche von selber von der Bildfläche und die am Geist der Mathematik geschulte Abstraktion behält die Oberhand.

[3]) H. Thirring, Phys. ZS. **19**, 33, 1918 und **22**, 29, 1921.

gleichungen. Damit nämlich die vorausgesetzten Bedingungsgleichungen für das gebrauchte Koordinatensystem:

$$\frac{\partial \gamma_{is}}{\partial x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} = 0 \qquad (g_{ik} = \eta_i^k + \gamma_{ik})$$

erfüllt seien, ist es notwendig, daß der Materietensor der Bedingung:

$$\frac{\partial T_{is}}{\partial x_s} = 0$$

unterworfen sei. Diese Bedingung ist bei Thirring nur für die zeitlichen Komponenten ($i = 4$) erfüllt, nicht aber für die räumlichen. Das läßt sich auch unschwer voraussehen. Thirring setzt für den Materietensor einfach den kinetischen Impulstensor an, was nur zulässig ist, wenn die Weltlinien der Massenpunkte geodätisch sind, d. h. die Trägheitskraft verschwindet, oder mit anderen Worten: keine Zwangskräfte auftreten. Die Rotation ist aber eine Zwangsbewegung und dann muß auch der Spannungs-Energietensor dieser Zwangskräfte berücksichtigt werden.

Nur in einem Fall wäre die Rotation eine „freie“ Bewegung. Wenn es sich um einen Hohlzylinder handeln würde, der mit solcher Geschwindigkeit rotierte, daß die dabei auftretende Zentrifugalkraft die eigene Gravitationskraft an der Oberfläche kompensierte. Diese Rotation wäre aber zu langsam, um die näherungsweise Integration für die Zentrifugalkraft in Anwendung zu bringen, da letztere dann nur unendlich klein von der zweiten Ordnung wäre. Damit die Thirringsche Berechnung überhaupt in Frage kommt, muß die Rotationsgeschwindigkeit wohl klein gegen die Lichtgeschwindigkeit, aber groß gegenüber dieser Geschwindigkeit sein, und braucht somit zu ihrer Aufrechterhaltung das Auftreten von Zwangskräften.

Welcher Art der resultierende Materietensor sein wird, das hängt nun ganz von der Natur dieser Zwangskräfte ab. Es dürfte von Interesse sein, ohne irgendwelche physikalische Voraussetzungen ganz allgemein zu fragen, welcher Ansatz für den räumlichen Teil des Materietensors überhaupt möglich ist, wenn derselbe auf einer Rotationsfläche verteilt ist und Rotationssymmetrie aufweisen soll. Wir beschränken uns naturgemäß auf ein statisches, unendlich schwaches Feld und wollen die Rotationsfläche der Einfachheit halber gleich als eine Kugel mit dem Radius 1 voraussetzen.

Wenn die Materie in flächenhafter Verteilung vorliegt, so sind für den Materietensor zwei vektorielle Bedingungen vorgeschrieben [1]). Einerseits die Orthogonalitätsbedingung:

$$T_i^s \nu_s = 0, \tag{6}$$

[1]) Siehe meine auf S. 209, Anm. 1 zitierte Arbeit, S. 541. Füllt die Materie in räumlicher Verteilung eine Schale von endlicher Dicke aus, so sind die Ver-

andererseits die Divergenzbedingung:

$$\operatorname{div} \Gamma T = 0, \tag{7}$$

wo Γ den absoluten Wert des Gradienten der gegebenen Fläche $F(x_1 \ldots x_4) = 0$ bedeutet:

$$\Gamma = \sqrt{g^{rs} \frac{\partial F}{\partial x_r} \frac{\partial F}{\partial x_s}}.$$

Nach Gleichung (6) muß der Materietensor ganz in die Tangentialebene der Kugelfläche hineinfallen. Nehmen wir an, daß seine Hauptachsen nach der Richtung des Parallel- bzw. des Meridiankreises weisen, so kann der Materietensor auf alle Fälle aus zwei Teilen zusammengesetzt werden, von denen der eine physikalisch als kinetischer Impulstensor einer rotierenden Strömung interpretiert werden kann, der andere als ein in der Fläche wirkender gleichmäßiger Zug. (Zug oder Druck bedeutet hier, da es sich um einen zweidimensionalen Raum handelt: Kraft pro Längeneinheit.) Der erste Teil wird in rechtwinkligen Koordinaten, mit der Z-Achse als Rotationsachse, durch folgendes Schema dargestellt:

$$Q \cdot \begin{vmatrix} -y^2 & xy & 0, \\ yx & -x^2 & 0, \\ 0 & 0 & 0. \end{vmatrix} \tag{I}$$

Der zweite Teil durch das Schema:

$$P \cdot \begin{vmatrix} y^2 + z^2 & -xy & -xz, \\ -yx & z^2 + x^2 & -yz, \\ -zx & -zy & x^2 + y^2. \end{vmatrix} \tag{II}$$

Für die physikalische Interpretation als Strömung wäre zu setzen: $Q = \mu \omega^2$ (μ die Massendichte, ω die Winkelgeschwindigkeit), während P die Größe des skalaren Zuges bedeuten würde. P und Q können Funktionen der Polhöhe z sein.

Diese werden nun durch die Divergenzgleichung bestimmt. Schreiben wir die Gleichung für die dritte Zeile (also für $i = 3$) an, so erhalten wir eine Differentialgleichung für P, nämlich:

$$-2zP + (1 - z^2) \frac{dP}{dz} = 0, \tag{8}$$

deren Lösung lautet:

$$P = \frac{P_0}{1 - z^2}, \tag{9}$$

---

hältnisse auch nicht wesentlich verschieden. Im Innern der Schale haben wir dann nur die Divergenzgleichung:

$$\operatorname{div} T = 0,$$

an den beiden Grenzflächen aber auch hier wieder die Bedingung (6).

wo die Konstante P_0 den Zug bei $z = 0$, also im Äquator bedeutet. Die beiden anderen Gleichungen geben dann für Q übereinstimmend die Beziehung:

$$Q - 2P - z\frac{dP}{dz} = 0, \tag{10}$$

also:

$$Q = \frac{2P_0}{(1-z^2)^2}. \tag{11}$$

Wir vereinigen nun die beiden Tensoren, wollen aber noch der besseren Übersicht halber unser Koordinatensystem in die Tangentialebene verlegen, so daß die X-Achse in die Tangente des Meridiankreises, die Y-Achse in die Tangente des Parallelkreises fällt. Wir erhalten so für den resultierenden Spannungstensor in der Fläche das folgende Schema:

$$\begin{vmatrix} \frac{P_0}{1-z^2} & 0, \\ 0 & -\frac{P_0}{1-z^2}. \end{vmatrix}$$

Es besteht also ein Zug im Meridiankreis — ein ebenso großer Druck im Parallelkreis. Durch eine einfache Erweiterung unserer Berechnung kann man sich von der gemachten Spezialisierung der Hauptachsenrichtungen befreien und bekommt schließlich als allgemeinste Möglichkeit das Schema:

$$\frac{1}{1-z^2} \cdot \begin{vmatrix} P_0 & B_0 \\ B_0 & -P_0 \end{vmatrix},$$

wo auch B_0 eine Konstante ist.

Wir erkennen, daß der Zug P, der zu einem bestimmten Parallelkreis gehört, mit wachsender Polhöhe umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius zunimmt und im Pol unendlich wird. Unsere Lösung kann aber a priori nur so lange einen Wert haben, bis das Feld als unendlich schwach zu betrachten ist. Sie darf also nicht bis zu den Polen hinauf angewandt werden. Soll das Feld überall unendlich schwach bleiben, so muß um die Pole herum je eine entsprechende Kalotte abgeschnitten oder durch eine Ebene ersetzt werden [1]).

Dieser merkwürdigen Folgerung läßt sich nur so aus dem Wege gehen, daß alle Komponenten des räumlichen Spannungstensors identisch verschwinden. ($P_0 = B_0 = 0$.) Dieses trifft nun tatsächlich

---

[1]) Eine Abplattung zu einem Ellipsoid z. B. genügt nicht. Die Ebene ist die einzige Rotationsfläche, wo der Zug im Pol nicht unendlich wird.

zu, wenn es sich um die Rotation eines festen elastischen Körpers handelt — unsere soeben diskutierte Lösung kommt also gar nicht weiter in Frage. Die auftretenden elastischen Spannungen und der kinetische Impulstensor heben sich gerade auf. Man kann das leicht z. B. bei einem rotierenden Hohlzylinder verfolgen. Durch die Zentrifugalkraft wird der Radius des Querschnittes so lange vergrößert, bis die gegenwirkenden elastischen Spannungen eine Resultierende von gleicher Größe erzeugen. Diese Spannung wirkt in den Parallelkreisen in Form eines Zuges, während senkrecht dazu keine Spannung entsteht. Wir haben also jetzt für das in die Tangentialebene gelegte Koordinatensystem folgendes Tensorschema der elastischen Spannung:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & p \end{vmatrix},$$

wobei p die Größe des Zuges ist. Aus diesem Zug in der Oberfläche entsteht ein nach innen gerichteter Druck von dem Betrag $\frac{p}{r}$ (im Sinne der Laplaceschen Gleichung für die Oberflächenspannung), und wenn wir das dem Zug der Zentrifugalkraft gleichsetzen, so haben wir die Beziehung:

$$\frac{p}{r} = \mu\, \omega^2 r, \tag{12}$$

also:

$$p = \mu\, \omega^2 r^2. \tag{13}$$

Genau so groß, nur von entgegengesetzter Richtung ist aber die entsprechende Komponente des kinetischen Impulstensors, so daß der Impulstensor durch den elastischen Spannungstensor kompensiert wird.

Statt des Thirringschen Ansatzes für den Materietensor haben wir also in den räumlichen Komponenten überall 0 einzusetzen, und es fragt sich nur noch, ob nicht auch die vierte Zeile, die ja der Divergenzbedingung genügt, durch die elastischen Spannungen eine Änderung erfährt. Um diese Frage zu beantworten, ist es am zweckmäßigsten, den betrachteten Punkt der Peripherie durch eine Lorentztransformation in momentane Ruhe zu bringen. In diesem Ruhsystem ist die Annahme berechtigt, daß die drei seitlichen Komponenten der vierten Reihe und Zeile des Spannungs-Energietensors verschwinden müssen, weil die mechanische Energie keine Strömung aufweist[1]). Für T_4^4 werden wir die Ruhmassendichte einsetzen dürfen, weil die potentielle Energie der elastischen Kräfte bei hinreichend kleinen Deformationen zu vernachlässigen ist. Durch

[1]) Siehe Laue, l. c. I, S. 214.

diese vier Forderungen werden die vier noch unbekannten Größen T_{i4} festgelegt. Transformieren wir zurück auf das bewegte System, so erhalten wir tatsächlich die entsprechenden Komponenten des Impulstensors, mit Abweichungen, die sich erst in ω^3 und höherer Ordnung geltend machen und somit vernachlässigt werden können. Die vierte Zeile des Thirringschen Ansatzes bleibt also unverändert.

Nun ist es ja wahr, daß für die Coriolis- und Zentrifugalkraft gerade hauptsächlich die vierte Zeile in Frage kommt. Die ganze Modifikation des Thirringschen Resultates wird sich lediglich darauf beschränken, daß die berechnete Zentrifugalkraft mit $^1/_2$ zu multiplizieren ist. Dieser Betrag ist aber nunmehr gar nichts für die allgemeine Relativitätstheorie Charakteristisches. Die scheinbare Zentrifugalkraft wird allein durch T_4^4 bestimmt und verdankt ihren Ursprung der relativistischen Massenkorrektion, welche für die verschiedenen Breitengrade verschieden groß ausfällt, wegen Abnahme der Geschwindigkeit nach den Polen zu. Darum würde auch nach der speziellen Relativitätstheorie dieselbe Kraft auftreten müssen, man braucht nur die Äquivalenz zwischen schwerer und träger Masse vorauszusetzen und die Gravitationskraft aus dem gewöhnlichen Newtonschen Potential zu berechnen. Charakteristisch für die allgemeine Relativitätstheorie ist also nur das Auftreten einer scheinbaren Corioliskraft. Aber auch das sagt viel eher etwas über die Natur der elastischen Kräfte aus, als über die Natur der wahren Corioliskraft. Es könnten auch solche Zwangskräfte auftreten, die nicht nur den räumlichen Teil des Impulstensors rückgängig machten, sondern auch die seitlichen Komponenten der vierten Zeile. Dann würde auch keine Corioliskraft auftreten. Man ist eben gar nicht berechtigt, die beiden Systeme: rotierende Kugel und ruhender Beobachter einerseits, ruhende Kugel und rotierender Beobachter andererseits, in Vergleich miteinander zu bringen, handelt es sich doch nicht um eine bloße Koordinatentransformation, sondern um zwei voneinander ganz verschiedene Systeme. In dem einen treten die elastischen Spannungen auf, die mit gravitierend wirken, in dem anderen nicht. Übrigens kann man auch sonst unschwer einsehen, daß das bei der Rotation auftretende scheinbare Zentrifugalfeld in keinerlei innerem Zusammenhang mit einem wirklichen Zentrifugalfeld steht. Denken wir uns die Massen nicht auf einer Kugel verteilt, sondern auf einem Hohlzylinder, der um seine Achse rotieren soll. Die Massenkorrektion ist jetzt überall die gleiche und bewirkt bloß eine scheinbare Zunahme der konstanten Massendichte. Ist der Zylinder unendlich lang, so kommt in seinem Innern überhaupt kein Kraftfeld zustande. Diesem Grenzfall können

wir uns beliebig nähern durch Verlängerung des Zylinders nach oben und unten, wobei gleichzeitig seine Masse vergrößert wird. Prinzipiell sollte es aber doch gleichgültig sein, ob die Massen auf einer Kugel oder einem Zylinder angebracht sind, und der Effekt müßte mit zunehmender Masse nicht ab-, sondern zunehmen.

Zusammenfassung.

Es wird der Versuch gemacht, einige weitverbreitete, dem Verf. als irrtümlich erscheinende Anschauungen über die Stellung der allgemeinen Relativitätstheorie zu den bei einer Rotation auftretenden Kräften zu modifizieren. Diese Mißverständnisse entstehen durch Hineintragen von Spekulationen über die Relativität der Bewegung in eine Disziplin, für welche der widerspruchsvolle Begriff der Bewegung überhaupt ein nicht hineingehörendes und überwundenes Element bedeutet. Die große Tragweite und überragende Schönheit der Relativitätstheorie scheint dem Verf. nicht auf jener positivistischen Linie zu liegen, die durch erkenntnistheoretische Erwägungen über die Relativität der Bewegung den unmittelbaren Anstoß zum Aufbau der Theorie geliefert hat, sondern auf jener abstrakt mathematischen Linie, die es gestattet, das gesamte Weltall „more geometrico“ zu betrachten, indem die Prinzipien der Geometrie in ihrer höchsten Vollendung und Abgeklärtheit, in Form der Differentialgeometrie, für die Naturauffassung nutzbar gemacht werden, und der Physik nunmehr die Aufgabe zukommt, die in der Natur realisierte Geometrie zu erforschen. Da aber jene positivistischen Betrachtungen einer Popularisierung bei weitem zugänglicher sind, ist es nicht wunderzunehmen, daß sie bei den meisten Darstellungen der Theorie übertrieben stark unterstrichen werden, wobei manchmal eine Überschreitung der Anwendbarkeitsgrenzen solcher von subjektiv anthropomorphen Elementen durchsetzten Prinzipien nicht zu vermeiden ist. Der Verf. untersucht einige Konsequenzen, die sich ergeben aus den üblichen Vorstellungen über die Relativität der Zentrifugalkraft, wonach diese als Gravitationswirkung der äußeren Massen aufzufassen wäre, verursacht durch die relative Rotation jenen gegenüber, und für einen im Weltraum allein existierenden Körper verschwinden müßte. Gegen diese Auffassung werden hauptsächlich folgende Argumente erhoben:

1. Die Massendichte an einer Stelle kann immer so groß gewählt werden, daß das äußere Feld dem eigenen gegenüber zu vernachlässigen ist.

2. Es steht nichts im Wege, die Weltlinien eines allein vorhandenen Körpers als Schraubenlinien vorauszusetzen, wodurch auch

eine Zentrifugalkraft bedingt wird. Die Einführung der kosmologischen Gleichungen ändert daran nichts Prinzipielles.

3. Zentrifugalkraft und Gravitationskraft lassen sich nicht in invarianter Weise trennen, sie bilden zusammen die Trägheitskraft. Es müßte also das Verschwinden der Trägheitskraft für jenen isolierten Körper gefordert werden. Damit würde aber selbst das statische Feld einer ruhenden homogenen Kugel in Frage gestellt sein.

4. Die Untersuchung Thirrings über die im Innern einer rotierenden Hohlkugel auftretenden Zentrifugal- und Corioliskräfte ist nur zum Teil stichhaltig und nicht beweisend, weil der zugrunde gelegte Materietensor die Divergenzbedingung nicht befriedigt. Es wird die Richtigstellung der Verhältnisse vorgenommen.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut, Januar 1923.

Die experimentelle Prüfung der Planckschen Strahlungsformel auf lichtelektrischem Wege [1]).

Von **E. Császár** in Budapest.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Januar 1923.)

Herr E. Steinke hat in dem vierten und fünften Hefte des elften Bandes dieser Zeitschrift (ausgegeben am 17. November 1922) unter ähnlichem Titel seine experimentellen Untersuchungen über die Wien-Plancksche Strahlungsformel mitgeteilt. Ich bemerke, daß ich mich schon seit mehreren Jahren mit diesem Thema beschäftige. Den ersten Plan dieser Arbeit habe ich schon im Herbst des Jahres 1914 an der königl. ungarischen Universität Budapest als einen Preisschriftsplan eingereicht. Im Winter desselben Jahres führte ich auch Probemessungen aus, aber der Weltkrieg und der Mangel an einigen Instrumenten verhinderten mich meine Arbeit zu beendigen. Jedoch habe ich dieses Meßverfahren für die schwarze Strahlung schon im Jahre 1918 in ungarischer Sprache in dem Schulprogramm der Hochschule von Pápa publiziert [2]). Die vollständige Arbeit hat die philosophische Fakultät der königl. ungarischen Universität Budapest in ihrer Sitzung am 30. Oktober 1922 (also vor dem Erscheinen der Arbeit von Herrn E. Steinke) mit dem Karl Thanschen Preis gekrönt [3]).

Im folgenden teile ich kurzgefaßt die Meßmethode und die Ergebnisse mit.

Eine Bemerkung von Warburg [4]) hat mir die Anregung zu der Untersuchung der Planckschen Formel auf lichtelektrischem Wege gegeben. Er hat nämlich auf dem Quantenkongreß im Jahre 1911 die Richtung der experimentellen Untersuchungen über die schwarze Strahlung bzw. über die Quantentheorie mit folgenden Worten bezeichnet: „Für die Quantentheorie ist es wichtig, die Strahlungsintensität im Bereiche kleiner λT-Werte zu messen. Da für einen bestimmten Wert von λT die Intensität proportional $\frac{1}{\lambda^5}$ ist, ist es günstig,

---

[1]) Auszug der vollständigen Arbeit, welche an der ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 22. Januar dieses Jahres vorgelegt wurde.

[2]) Ein Exemplar dieses Schulprogramms habe ich für die Redaktion eingesandt.

[3]) Einen Auszug des Protokolls dieser Sitzung habe ich gleichfalls für die Redaktion eingesandt.

[4]) A. Eucken, Die Theorie der Strahlung und der Quanten, Bericht Warburg, Halle, W. Knapp, 1914.

kurze Wellen und hohe Temperaturen zu verwenden." Aber in dem kurzwelligen Teil des Spektrums (Ultraviolett) kann man weder das Bolometer noch das Spektrophotometer anwenden, die photographische Methode ist langwierig und gibt keine genauen Resultate, es bleibt also nur das photometrierende Verfahren mit lichtelektrischen Strömen. Es ist bekannt, daß man aus der Wien-Planckschen Strahlungsformel nach einfacher Rechnung erhält:

$$c_2 = \lambda \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{E_\lambda^{(2)}}{E_\lambda^{(1)}}, \qquad (1)$$

wo $E_\lambda^{(2)}$ und $E_\lambda^{(1)}$ die spezifischen Strahlungsintensitäten bei der Wellenlänge λ bedeuten. Unsere Aufgabe war das Verhältnis der letztgenannten auf Grund der lichtelektrischen Wirkung zu messen. Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich nur auf den sichtbaren Teil des Spektrums.

Zur Ausführung der Messungen habe ich eine von der Firma Günther & Tegetmeyer verfertigte Kaliumzelle benutzt, welche mit

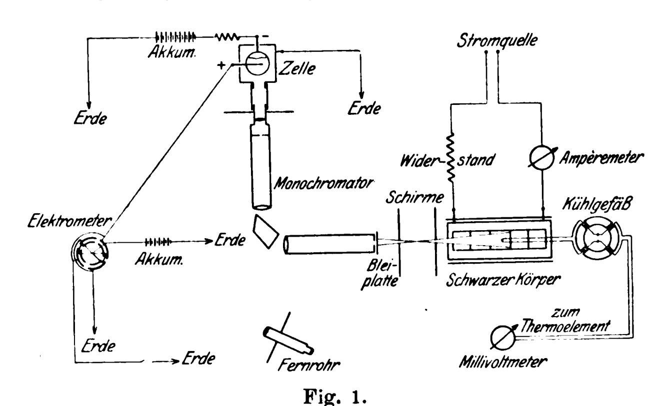


Fig. 1.

Argongas von 0,28 mm Druck gefüllt ist (Fig. 1). Das Funkenpotential der Zelle war über — 213 Volt; das gebrauchte Kathodenpotential änderte ich zwischen — 135 und — 190 Volt, wozu eine Batterie aus kleinen Akkumulatoren diente. Weil das Kathodenpotential von dem Entladungspotential weit genug entfernt war, ist es erlaubt, das Elster-Geitelsche Proportionalitätsgesetz anzuwenden, nach welchem die Intensität des lichtelektrischen Stromes bei konstanter Wellenlänge, d. h. monochromatischer Strahlung mit der Intensität der einfallenden Strahlung proportional ist. H. Rosenberg[1]) und E. Steinke[2]) haben

[1]) H. Rosenberg, ZS. f. Phys. 6, 18, 1921.
[2]) E. Steinke, l. c., S. 225.

von diesem abweichende Resultate gefunden — hauptsächlich in der Nähe des Entladungspotentials.

Die nötige hohe Temperatur erreichte ich in einem Heraeusofen, der mir von Herrn Prof. K. Tangl überlassen wurde; für diese Liebenswürdigkeit spreche ich meinen besonderen Dank aus. In diesem Ofen glühte ein kleinerer Lummer-Kurlbaumscher Zylinder aus Marquardtscher Masse. Als Stromquelle diente die Stadtzentrale (110 Volt), die benutzte Stromstärke war 15 bis 18 Ampere. Die Temperatur des schwarzen Körpers habe ich mit einem Thermoelement aus Pt- und PtRh-Drähten gemessen, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg verfertigt und geprüft wurde, seine Nummer ist 10944. Die Klemmenspannung des Thermoelements wurde durch ein Millivoltmeter gemessen, welches einen inneren Widerstand von 227 Ohm hatte.

Zur Gewinnung einer monochromatischen Strahlung von der Wellenlänge λ diente ein Monochromator von Fuess mit einem Broca-Pellinschen Prisma von konstanter Ablenkung 90° und einer mit mμ-Skala versehenen Trommel; die Dispersion des Prismas für die Linien $C - F$ macht 3° aus und die Skala der Trommel reicht von 390 mμ bis 750 mμ. Die Breite der Ein- und Austrittspalte wählte ich immer nahezu gleich und veränderte sie zwischen 0,5 und 1,5 mm.

Die Anode der Zelle war durch Leitungsdrähte in Messingröhren mit dem einen Zylinderquadrantenpaare des Müllyschen[1]) Elektrometers verbunden. Seine Nadel hing an einem Platinfaden von 6 bis 7 cm Länge und 0,004 mm Durchmesser. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war so groß, daß bei einer Nadelladung von 14 Volt einem Skalenteil in 186 cm Entfernung $6 . 10^{-4}$ Volt entsprach.

Sämtliche Leiter in der Umgebung der Zelle und des Elektrometers waren, durch Schwefel isoliert, in geerdete Metallröhren gelegt. Der schwarze Körper, der Monochromator und die Zelle befanden sich in einem aus schwarzen spanischen Wänden und Klottvorhängen bestehenden Zelt, welches noch in einem verdunkelten Zimmer stand.

Die Aufgabe der Messungen war die Vergleichung der Aufladezeiten des Elektrometers bei verschiedener Belichtung. Angenommen den Einfall einer Strahlung von der konstanten Wellenlänge λ, bedeuten t_1 und t_2 die Zeitintervalle, die notwendig sind zum Durchlaufen von gleich großen Skalenteilen bei den Temperaturen T_1 und T_2, so wird unsere Formel sein:

$$c_2 = \lambda \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{t_1}{t_2}. \qquad (2)$$

[1]) C. Mülly, Phys. ZS. **14**, 237, 1913.

Ich habe bei konstant gehaltenen Temperaturen die Stellung der Monochromatortrommel, also die Wellenlänge geändert und aus den für gleiche Wellenlänge beobachteten Zeitintervallen das Verhältnis t_1/t_2 berechnet. In den Tabellen bedeuten t_1 und t_2 für 10 Skalenteile berechnete Mittelwerte in Sekunden aus Bewegungen von 50 bis 200 Skalenteilen. Der Dunkeleffekt war ganz bedeutungslos.

In der anschließenden Tabelle teile ich die Resultate meiner Untersuchungen mit (Tabelle 1 und 2). Die oberen Indizes bei c_2 geben an, bei welchen T-Werten der entsprechende Wert gewonnen wurde. Die durch die Zwischenräume getrennten Teile bilden eine Untersuchungsfolge; die einzelnen Untersuchungsfolgen waren bei verschiedenen Spaltbreiten und Kathodenpotential an verschiedenen Tagen

Tabelle 1.

λ in mμ	T_1	T_2	T_3	t_1	t_2	t_3	$c_2^{(2,1)}$	$c_2^{(3,2)}$	$c_2^{(3,1)}$
485	—	1391	1430	—	1,70	0,94	—	14656	—
535	1341	1391	1430	2,60	1,29	0,77	13988	14080	14027
560	1341	1391	1430	3,01	1,50	0,92	14551	13962	14302
575	1341	1391	—	3,24	1,63	—	14737	—	—
610	1341	1391	1430	4,24	2,26	1,43	14318	14239	14285
625	1341	1391	1430	5,06	2,72	1,75	14473	14058	14298
650	1341	1391	1430	7,20	3,96	2,57	14496	14334	14427
446	1383	1423	1472	10,62	5,50	2,63	14438	14066	14239
542	1383	1423	1472	2,52	1,45	0,78	14738	14366	14539
587.6	1383	1423	1472	3,38	2,08	1,18	14034	14239	14145
605	1383	1423	1472	—	2,38	1,38	—	14096	—

Tabelle 2.

λ in mμ	T_1	T_2	t_1	t_2	c_2
500	1292	1344	5,54	2,28	14824
520	1292	1344	5,27	2,27	14625
460	1342	1402	13,75	4,92	14825
530	1342	1402	6,06	2,60	14064
580	1342	1402	7,87	3,62	14124
503	1380	1422	4,66	2,49	14729
533	1380	1422	4,06	2,27	14478
563	1380	1422	4,44	2,59	14178
465	1467	1500	10,84	6,77	14596
550	1467	1500	7,75	5,24	14353
630	1467	1500	16,06	11,32	14693
397	1469	1502	6,45	3,80	14044
397	1472	1513	16,09	8,25	14406
425	1472	1513	1,03	0,56	14068

ausgeführt, also sind die Daten nicht ohne Rücksicht darauf vergleichbar.

Der Mittelwert der angegebenen c_2-Werte ist 14 345 Mikron . Grad C, der relative maximale Fehler ist etwa 3 Proz., der aber durch Ausschließen der später zu bezeichnenden Fehlerquellen noch bedeutend zu vermindern ist. Das untersuchte Gebiet erstreckt sich von 397 mμ bis 650 mμ zwischen den absoluten Temperaturen 1292° und 1513°. Unter 397 mμ konnte ich nicht gehen, das hätte auch der Monochromator nicht erlaubt, außerdem konnte ich die Temperatur des schwarzen Körpers nicht über 1240 bis 1250° C erhöhen, weil die Platinfolie an den Enden des Zylinders fehlerhaft war, was mich zur Vorsicht bewog.

Die wichtigsten Fehlerquellen waren die folgenden. Die Schwankung der Heizstromspannung, welche bei einer Akkumulatorenbatterie nicht auftritt. — Die Temperaturbestimmung mittels des Millivoltmeters hat nicht immer die genügende Genauigkeit, es ist zweckmäßiger, die Kompensationsmethode anzuwenden. — Das von mir benutzte Müllysche Elektrometer ist ein Drehsystem, es ist aber zur Bestimmung der Aufladungszeit der Fadenelektrometer geeigneter.

Vergleicht man jetzt die Messungen von E. Steinke mit meinen Untersuchungen, so sind die folgenden Abweichungen zu erwähnen.

1. Er arbeitet mit der lichtelektrischen Zelle in der Nähe des Funkenpotentials, darum darf er das Proportionalitätsgesetz nicht anwenden. Er entdeckt eine neue Gesetzmäßigkeit der lichtelektrischen Erscheinung.

2. Statt des schwarzen Körpers benutzt er eine Kohlefadenlampe als Strahlungsquelle und die Temperatur bestimmt er durch Rechnung aus dem Stromverbrauch.

3. Er wendet Farbenfilter statt des Monochromators an.

4. Sein Messungsgebiet erstreckt sich von 316 mμ bis 630 mμ zwischen den absoluten Temperaturen 1487° und 2166°; für c_2 findet er 14 385 Mikron . Grad C; der relative maximale Fehler ist nach ihm 0,63 Proz. Wenn aber c_2 aus seinen Beobachtungen mit Hilfe der Formel (2) — durch paarweises Zusammenfassen der Angaben einer Tabelle — berechnet wird, so treten große Abweichungen von dem Mittelwerte auf, welche den Fehler meiner Messungen bedeutend übertreffen. Zum Beispiel in der Tabelle 8 läßt sich aus den dritten und vierten Angaben $c_2 = 16\,720$ Mikron . Grad C, aus den vierten und fünften $c_2 = 13\,574$ berechnen; in der Tabelle 14 aus den zweiten und dritten Angaben ergibt sich $c_2 = 15\,413$, aus den zweiten und vierten

$c_2 = 15044$; in der Tabelle 17 aus den zweiten und sechsten erhält man $c_2 = 15233$.

Ich erfülle eine besonders angenehme Pflicht, wenn ich zum Schluß dem Herrn Prof. I. Fröhlich meinen besten Dank ausspreche für die Anschaffung eines Lummer-Kurlbaumschen schwarzen Körpers und anderer Versuchsapparate, sowie für seine ständige Unterstützung und wertvollen Ratschläge. — Außerdem bin ich dem Herrn Prof. St. Rybár zu Dank verpflichtet, der neben seinem freundlichen Ratgeben ein großes Interesse gezeigt hat und die Räume und Einrichtungen seines Instituts mir mit der größten Liebenswürdigkeit zur Verfügung gestellt hat.

Budapest, 22. Jan. 1923. Institut f. prakt. Phys. d. Univers.

Über die Verteilung der Sterne verschiedener Massen in den kugelförmigen Sternhaufen.

Von **Erwin Freundlich** und **Veiko Heiskanen** in Potsdam.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1923.)

1. Einleitung. Über die Massen der Sterne hat man bisher im wesentlichen nur durch die Doppelsternsysteme Kenntnis erhalten, bei denen man aus dem Studium ihrer Bahnen sich ein Urteil über ihre durchschnittlichen Gesamtmassen bzw. die Massenverhältnisse innerhalb eines Systems bilden kann. Da es aber nur eine beschränkte Zahl von Doppelsternen gibt und nicht alle Spektraltypen in gleicher Weise in der Zahl der Doppelsterne vertreten sind, so erhält man auf diesem Wege über die Massenverhältnisse der Sterne verschiedener Spektraltyps keinen genügenden Aufschluß. Außer dieser Methode gibt es eine rein theoretisch von Eddington entwickelte Möglichkeit, über die Massen der Sterne verschiedenen Spektraltyps Aussagen zu machen. Sie wird gegeben durch eine Beziehung zwischen der absoluten Helligkeit und der Masse eines Sterns.

Im folgenden sollen einige Überlegungen entwickelt werden, um aus der Verteilung der Sterne in den kugelförmigen Sternhaufen Kriterien für die Massenbestimmung der Sterne verschiedener Spektraltyps zu gewinnen. Diese Untersuchungen wurden schon vor zwei Jahren zu Ende geführt und gehen in ihren Ansätzen sehr wesentlich auf Anregungen von Herrn A. Einstein zurück. Doch hatten wir anfangs die Veröffentlichung verschoben, bis neues und geeigneteres Beobachtungsmaterial vorläge. Da es jedoch damit möglicherweise noch lange dauern kann und inzwischen eine Arbeit von v. Zeipel[1]) erschienen ist, die sich in gleicher Richtung bewegt, wie die Überlegungen im letzten Abschnitt dieser Arbeit, so seien unsere Resultate im folgenden kurz dargelegt.

2. Untersuchung über die Verteilung der Sterne im Sternhaufen M_{13}. Während die weißen Sterne vom Spektraltypus A und B das Phänomen der Milchstraße ausgesprochen zeigen, d. h. sich gegen eine bevorzugte Ebene, die der Milchstraße, häufen und die gelben Sterne vom Typus F und G diese Erscheinung schon weniger deutlich offenbaren, scheinen die Sterne vom Spektraltypus K und M kugelsymmetrisch angeordnet zu sein. Nach den Untersuchungen von

---

[1]) H. v. Zeipel, Astr. Nachr., Jubiläumsnummer zum 100 jährigen Bestehen.



Shapley[1]) macht sich eine ganz entsprechende Erscheinung auch bei den kugelförmigen Sternhaufen bemerkbar. Nach seinen Abzählungen an vielen Sternhaufen dieser Art ist ihre scheinbare Kugelsymmetrie nur auf eine relativ kleine Zahl von besonders hellen Sternen beschränkt. Die an Zahl weit überwiegende Menge schwächerer Sterne zeigen eine, bei einigen dieser Sternhaufen sehr merkliche, ellipsoidische Verteilung, d. h. sie drängen sich gegen eine bevorzugte Ebene. Die Kurven gleicher Sternzahlen pro Flächeneinheit an der Sphäre innerhalb des Sternhaufens sind für die schwachen Sterne Ellipsen, während sie für die absolut hellen Sterne nach der bisherigen Anschauung Kreise sind. Wenn in der Tat eine solche Sternverteilung vorliegt, so läßt sich aus ihr folgender wichtiger Schluß ziehen.

Wenn eine Gruppe von Sternen in einem Sternhaufen — es soll im folgenden der Sternhaufen Messier$_{13}$ den Betrachtungen zugrunde gelegt werden, der nach Shapley eine sehr ausgesprochene Abflachung zeigt — Kugelsymmetrie erreicht hat, während die Mehrzahl der Sterne ellipsoidisch angeordnet ist, so ist das nur möglich, wenn das Gravitationsfeld jener Sterne selbst für ihre räumliche Anordnung entscheidend ist und durch das Feld der andersartig angeordneten Sterne nicht wesentlich beeinflußt wird. Andernfalls wäre es nicht zu verstehen, wie diese Sterne die kugelsymmetrische Verteilung hätten erreichen können. Es ist dies dieselbe Erwägung, die man in der Planetentheorie anwendet, wenn man aussagt, daß ein kleiner Planet sich nicht lange in einer gegen die Jupiterbahn stark geneigten Bahn bewegen kann, da der Jupiter alle kleineren Massen des Systems in seine Bahnebene hineinzuziehen bestrebt ist. Da nun aber nach den Zählungen Shapleys diese kugelförmig verteilten Sterne kaum mehr als 1 Proz. der Gesamtzahl der Sterne des Haufens ausmachen dürften, so müssen ihre mittleren Massen diejenigen der übrigen Sterne beträchtlich übersteigen. Streng genommen müssen auch die anscheinend kugelsymmetrisch verteilten Sterne eine Abflachung infolge der Gravitationswirkung der übrigen Sterne zeigen. Wenn dieselbe aber nicht festzustellen zu sein scheint, weil sie unterhalb der von Shapley erreichten Beobachtungsgenauigkeit liegt, so gibt uns dieser Umstand die Möglichkeit, wenigstens die untere Grenze für das Massenverhältnis der zwei verschieden angeordneten Sterngruppen abzuschätzen. Man hat nur die Bedingung anzusetzen, daß die Äquipotentialflächen in dem Sternhaufen so wenig von Kugeln abweichen, daß ihre Abflachung nicht nachweislich ist. Bezeichnen a und b die

[1]) Contributions from the Mount Wilson Observatory Nr. 129.



große bzw. kleine Halbachse des von den ellipsoidisch verteilten Sternen definierten Ellipsoids, μ das Verhältnis der Gesamtmasse der ellipsoidisch zu den kugelförmig verteilten Sternen, λ die Größe $\frac{a^2-b^2}{b^2}$ und schließlich ε' eine Größe, die die Abflachung der Äquipotentialflächen mißt, so liefert eine einfache Rechnung:

$$\varepsilon' = \frac{\frac{3}{10}\cdot\mu\frac{b^2.\lambda^2}{a^2}}{1+\mu\left(1+\frac{3}{5}\frac{b^2.\lambda^2}{a^2}\right)}.$$

ε' ist dabei folgendermaßen definiert: Schneidet eine Äquipotentialfläche die Äquatorebene des Ellipsoids im Abstand a und den Pol in dem kleineren Abstand r, so sei $\varepsilon' = \frac{a}{r} - 1$. In der obigen Formel ist bei der Berechnung der sich überlagernden kugelsymmetrischen und ellipsoidischen Gravitationspotentiale der Abfall der Massendichte im Sternhaufen nach außen noch nicht berücksichtigt.

Nach den Untersuchungen von Plummer und v. Zeipel nimmt die Sterndichte nach dem Mittelpunkt des Haufens mit der Potenz 5/2 des Abstandes zu. Wir haben diesen Einfluß in der Weise abgeschätzt, daß wir den Sternhaufen, so weit er die ellipsoidisch verteilten Sterne angeht, aus einer endlichen Zahl ähnlicher ineinander geschachtelter Ellipsoide konstanter Dichte aufbauten und in jedem dieser Ellipsoide die Dichte umgekehrt proportional der dritten Potenz der großen Achse ansetzten. In dem so aufgebauten Sternhaufen nimmt die Dichte nach dem Mittelpunkt mit einer höheren als der dritten Potenz des Abstandes zu; man kann aber für diesen Fall den Wert von ε' ohne große Mühe streng berechnen. Es tritt einfach vor den obigen Ausdruck der Faktor 1/3. Den wirklichen Verhältnissen kommt man dann wohl sehr nahe — da die Verdichtung der Sterne nicht so stark ist als in dem der Rechnung zugrunde gelegten schematischen Falle —, wenn man ansetzt:

$$\varepsilon' = \frac{\frac{1}{5}\mu\cdot\frac{b^2.\lambda^2}{a^2}}{1+\mu\left(1+\frac{3}{5}\frac{b^2.\lambda^2}{a^2}\right)}.$$

Eine genauere Berechnung der gesuchten Abflachung scheitert überdies auch daran, daß unsere bisherigen Kenntnisse über die Zahlenverhältnisse der zwei verschieden angeordneten Sterngruppen noch ganz lückenhaft sind.

Es soll nun die oben abgeleitete Formel auf die im Sternhaufen in Herkules M_{13} bestehenden Verhältnisse angewandt werden. Nach Shapley beträgt die Elliptizität dieses Sternhaufens 25 Proz., d. h. die Sternzahlen pro Flächeneinheit in gleichen Abständen vom Mittelpunkt des Sternhaufens, aber in zwei zueinander senkrechten Richtungen weichen bis zu 25 Proz. systematisch voneinander ab. Dieser Unterschied besteht nach Shapley im ganzen Bereich des Sternhaufens für alle Größenklassen nach Ausschluß der *K*- und *M*-Riesen. Nimmt man nun an, daß eine den kugelsymmetrisch angeordneten Riesensternen aufgezwungene Elliptizität von 3 Proz., entsprechend einem Werte von $\varepsilon' = 0{,}014$, der Feststellung sich bisher entzogen hat, so erhält man einen Wert von $\mu = 0{,}5$ als unteren Grenzwert von μ. Dieser Wert für μ besagt: die Gesamtmasse der kugelsymmetrisch verteilten Riesensterne ist wenigstens doppelt so groß wie die Gesamtmasse aller übrigen Sterne. Und da nach Shapley abschätzungsweise die kugelsymmetrisch verteilten Sterne nur etwa 1 Proz. der Gesamtzahl der Sterne ausmachen, so ergibt sich, daß die mittlere Masse des einzelnen Riesensternes annähernd 200 mal so groß ist als die mittlere Masse eines der ellipsoidisch verteilten Sterne. Nun liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die Sterne in den Sternhaufen Gebilde anderer Art sind als die Sterne unserer Umgebung der Milchstraße. Nehmen wir als mittlere Masse eines Sternes vom Typus *A*—*F* einen Wert von zwei bis drei Sonnenmassen an, so wäre also das Resultat der vorangehenden Überlegungen, daß die mittlere Masse eines der im Sternhaufen kugelsymmetrisch verteilten gelben Riesensterne mindestens gleich 500 Sonnenmassen sein müßte.

3. Genauere Untersuchung der Sternverteilung in M_{13}. Das zum Schluß des vorangehenden Abschnitts formulierte Ergebnis hat nur eine geringe Sicherheit, weil, wie wir sehen werden, die den Abzählungen Shapleys entnommenen Daten die in dem Sternhaufen herrschende Sternverteilung doch wohl nicht richtig wiedergeben. Wir haben, da uns daran lag, für die Größe μ nicht nur einen Grenzwert, sondern einen enger umgrenzten Betrag zu gewinnen, die Sternverteilung in M_{13} nach einer viel genaueren Methode wiederholt und gelangen zu anscheinend wesentlich anderen Resultaten als Shapley. Die von diesem benutzte Methode der Abzählung war folgende: er legte über eine Aufnahme des zu untersuchenden Sternhaufens eine Glasplatte, die durch ein System konzentrischer Kreise und gleicher Winkel miteinander bildender Radien in eine Reihe von Zonen eingeteilt war. Nachdem der Mittelpunkt der Kreise mit dem des Sternhaufens möglichst genau zur Deckung gebracht worden war, wurden

die Sternzahlen in den verschiedenen Zonen abgezählt. Da diese Methode anscheinend nicht ausreichend genau ist und jedenfalls Elliptizitäten kleiner als etwa 3 Proz. nicht festzustellen erlaubt, gingen wir folgendermaßen vor. Betrachtet man jeden Stern des Haufens als ein Individuum der Masse 1, so kann man mit Hilfe der Koordinaten eines jeden Sternes die Hauptträgheitsmomente des Haufens berechnen und daraus erkennen, ob der Haufen kugelsymmetrisch ist oder nicht.

Bezeichnen x und y die Koordinaten eines Sternes, so sind die beiden Hauptträgheitsellipsen durch die Ausdrücke definiert:

$$A = \sum_1^n m y^2, \qquad B = \sum_1^n m x^2;$$

und da die Sterne als Massenpunkte gleicher Masse betrachtet werden:

$$A = \sum_1^n y^2; \qquad B = \sum_1^n x^2;$$

n ist die Anzahl der benutzten Sterne.

Wir haben zuerst mit Hilfe der rechtwinkligen Koordinaten der Sterne den Mittelpunkt der Projektion des Sternhaufens auf die Sphäre bestimmt, dann nach den elementaren Formeln den Richtungswinkel der großen Achse der Trägheitsellipse und dann die Hauptträgheitsmomente A und B abgeleitet. Ist die Projektion des Sternhaufens auf die Sphäre eine Ellipse mit der großen Achse a und der kleinen Achse b, so wäre

$$A = n \cdot \frac{b^2}{4}, \qquad B = \frac{n \cdot a^2}{4}, \qquad \text{also} \qquad \frac{a^2}{b^2} = \frac{B}{A},$$

wenn die Sternverteilung im Haufen homogen wäre. In Wirklichkeit nimmt die Sternzahl in der Mehrzahl der Haufen pro Flächeneinheit mit der zweiten Potenz des Abstandes vom Mittelpunkt ab, einem räumlichen Sterndichteabfall mit der Potenz 5/2 des Abstandes vom Mittelpunkt entsprechend. Diese Veränderlichkeit der Dichte wirkt auf die Trägheitsmomente so ein, daß dann

$$\frac{B}{A} = \frac{a^2}{b^2}\,(1 + e^2 + e^4 + \cdots) = \frac{a^2}{b^2}\left(3 - 3\frac{b^2}{a_2} + \frac{b^4}{a^4} + \cdots\right)$$

wird, wo $e^2 = \dfrac{a^2 - b^2}{a^2}$ gesetzt ist, und Glieder von der Ordnung e^6 ab vernachlässigt sind.

Ist B/A bestimmt, so läßt sich a^2/b^2 leicht ermitteln. Mittels des Verhältnisses a^2/b^2 kann man dann ebenso leicht das Verhältnis der Sternzahlen N_a und N_b in der Richtung der großen und kleinen Achse des Sternhaufens berechnen. Es wird, wenn man einen logarithmischen Faktor vernachlässigt, der einen relativen Fehler kleiner als 5 Proz.



verursacht, $\frac{N_a}{N_b} = \frac{a^2}{b^2}$. Es sei noch erwähnt, daß das Verhältnis $\frac{N_a}{N_b}$ sich auch so ermitteln läßt, daß man die Größen $\sum|x|$ und $\sum|y|$ berechnet. Mittels einfacher Integration läßt sich dann als genügend genaue Näherungsformel die Beziehung ableiten:

$$\frac{\sum|x|}{\sum|y|} = \frac{a^2}{b^2} = \frac{N_a}{N_b}.$$

Das oben skizzierte Verfahren ist sehr genau, läßt sich aber natürlich nur auf Sternhaufen anwenden, bei denen für eine genügend große Zahl von Sternen rechtwinklige Koordinaten gemessen sind. Da auch bei den genauer untersuchten Sternhaufen, wie M_{13}, nur für die absolut hellsten Sterne Koordinatenbestimmungen vorliegen, so läßt sich nach dieser Methode nur deren Verteilung untersuchen.

Für den Sternhaufen im Herkules M_{13} liegt der von Ludendorff[1]) gegebene Katalog der Koordinaten von 1136 der hellsten Sterne im Haufen vor. Von 597 dieser Sterne hat Shapley[2]) den Farbenindex bestimmt, so daß man den Spektraltypus dieser Sterne kennt. Bei seinen Farbenindexbestimmungen hat Shapley die Sterne ausgelassen, deren Abstand vom Mittelpunkt kleiner als 2,09′ ist, weil sich die Sterne innerhalb dieser Grenze schon zu überdecken beginnen.

An diesem Material der Ludendorffschen und Shapleyschen Kataloge wurde nach der auseinandergesetzten Methode die Elliptizität des Sternhaufens M_{13} für die Sterne verschiedener Spektraltyps untersucht. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zahl	Abstand	Pos. ∡	$\frac{N_a - N_b}{N_a}$
1136 Sterne	$r > 0$	144,3°	7,1 Proz.
505 helle Sterne . . .	$r > 0$	137,9	7,3
631 schwächere Sterne	$r > 0$	148,1	7,1
alle Sterne . . .	$r > 3{,}50$	141,1	7,9
„ „ . . .	$3{,}5' > r > 2{,}0$	129,5	3,8
„ „ . . .	$2{,}0 > r > 1{,}25$	139,0	5,8
160 *G*-*K*-*M*-Sterne . .	$r > 2{,}09$	166,5	21,6
115 „ „ . .	$4{,}0 > r > 2{,}09$	178,5	21,2
437 *B*-*A*-*F*-Sterne . .	$r > 2{,}09$	122,8	6,5
116 *B*-Sterne	$r > 2{,}09$	67,8	7,5
66 „ „	$4{,}0 > r > 2{,}09$	112,5	12,8
73 *A*-Sterne	$r > 2{,}09$	126,2	14,6
206 *F*-Sterne	$r > 2{,}09$	120,5	16,5

[1]) H. Ludendorff, Publ. des Astrophys. Observ. Potsdam, **15**, Nr. 6.
[2]) Contributions of the Mount Wilson Observatory, Nr. 116.

In dieser Tabelle zeigt die erste Kolonne an, welche Sterne mitgenommen sind — r bedeutet den Abstand vom Mittelpunkt des Sternhaufens — die zweite Kolonne gibt die Werte für den Positionswinkel der großen Achse der Projektionsellipse des Sternhaufens, positiv von Norden gegen Osten gerechnet, und die dritte Kolonne das Verhältnis der Differenz der Sternzahlen N_a und N_b zu N_a in Prozenten ausgedrückt.

Die Zahlen in der ersten, zweiten und dritten Zeile zeigen, daß die Elliptizität der Sterne des Ludendorffschen Katalogs zwar nicht groß ist, aber doch schon durchaus merklich, so daß von einer kugelsymmetrischen Verteilung nicht gesprochen werden darf. Auffallend ist, daß die 505 Sterne, deren photographische Größenklasse $< 15{,}2$ ist, fast die gleiche Abflachung (7,5 Proz.) liefern, wie die 631 schwächeren Sterne (7,1 Proz.). Der Positionswinkel der großen Achse der Trägheitsellipse fällt nahe mit dem von Shapley für die schwachen Sterne angegebenen Wert 120 zusammen, und zwar am deutlichsten bei den weißen Sternen vom Typus $B - F$. Die starke 25 proz. Elliptizität der schwachen Sterne tritt zwar noch nicht in Erscheinung, doch scheint ein Zusammenhang zwischen der sich hier offenbarenden Elliptizität und der von Shapley gefundenen zu bestehen, da die Hauptachsen zusammenfallen. Eine Abhängigkeit der Abflachung vom Abstande vom Mittelpunkt prägt sich nicht aus, wie aus der vierten bis sechsten Zeile der Tabelle hervorgeht. Dagegen lieferte die Diskussion des Materials nach Spektraltypen unerwartete und ziemlich sicher nicht zufällig bedingte Abweichungen zwischen den verschiedenen Klassen.

Während die B-, A-, F-Sterne bzw. die Abflachung 7,5, 14,6 und 16,5 Proz. und die 66 B-Sterne, für welche $4{,}0' > r > 2{,}09'$, nur solche von 12,8 Proz. zeigen, ist für die 160 G-, K-, M-Sterne eine Abflachung von 21,6 Proz. und für die 115 G-, K-, M-Sterne, deren Abstand vom Mittelpunkt größer als 4′ ist, eine solche von 21,2 Proz. angezeigt. Auch der Positionswinkel der Hauptachse scheint bei dieser Gruppe von Sternen systematisch abzuweichen. Der Mittelpunkt der G-, K-, M-Sterne liegt 0,74′ gegen Süden und 0,14′ gegen Osten von dem von H. Ludendorff abgeleiteten Mittelpunkt des Sternhaufens ab, während er bei B-, A-, F-Sternen um 0,30′ gegen Norden und 0,34′ gegen Westen von dem gleichen Mittelpunkt verrückt ist. Diese beträchtlichen Abweichungen in der Lage des Mittelpunktes und der Hauptachse für die gelben und roten Sterne gegenüber denen der weißen Sterne sprechen dafür, daß wir es bei dem Sternhaufen M_{13} mit einer viel komplizierteren Verteilung der Sterne zu tun haben, als

dem Ansatz des vorangehenden Abschnittes entspricht. Wir haben darum auf Koordinatenpapier die *B*-Sterne, die *A*-, *F*-Sterne und die *G*-, *K*-, *M*-Sterne nach ihren rechtwinkligen Koordinaten eingetragen

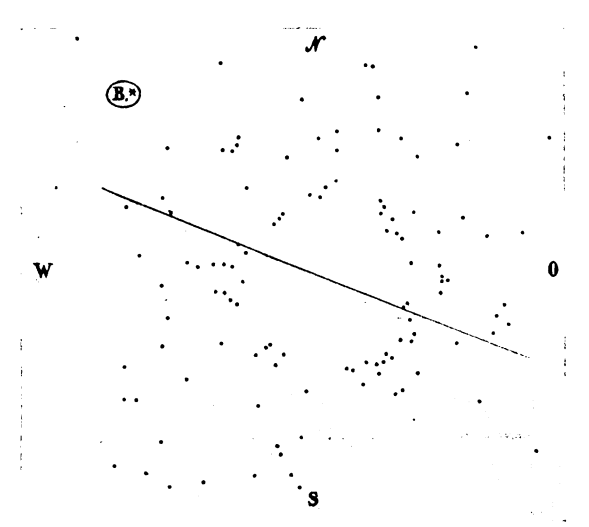


Fig. 1. Verteilung der *B*-Sterne in M_{13}.

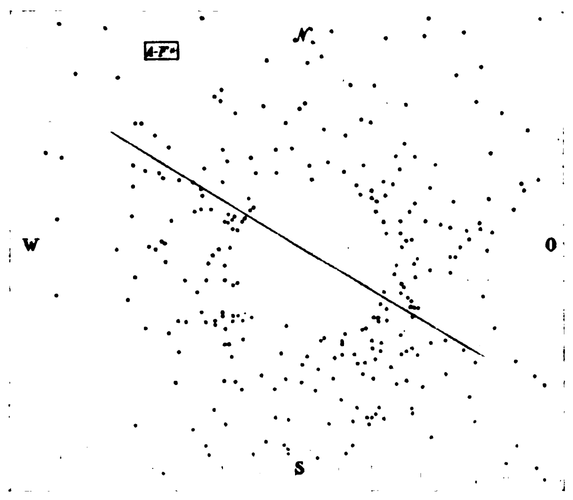


Fig. 2. Verteilung der *A*-*F*-Sterne in M_{13}.

und haben die in den Fig. 1 bis 3 wiedergegebenen Bilder der wahren Verteilung der Sterne dieser Gruppen erhalten. Die geraden Linien bezeichnen die Richtungen der jeweiligen Hauptachsen der

Trägheitsellipsen; die zentralen Partien sind leer, weil in diesen nicht auflösbaren Sternhaufen für diese Zentralpartien keine Koordinaten individueller Sterne gemessen werden können.

Bei diesen Bildern treten weniger Anzeichen einer elliptischen Verteilung hervor, als vielmehr, und zwar insbesondere bei den B-Sternen, Anzeichen für die Reste einer Spiralstruktur des Sternhaufens. Die Ungleichheit der beiden Hauptträgheitsmomente A und B wird dadurch hervorgerufen, daß, wie man sieht, senkrecht zur Richtung der Hauptachse sich die Sterne weiter in dem Raume ausbreiten, während sie in der Richtung selbst sich stärker gegen das

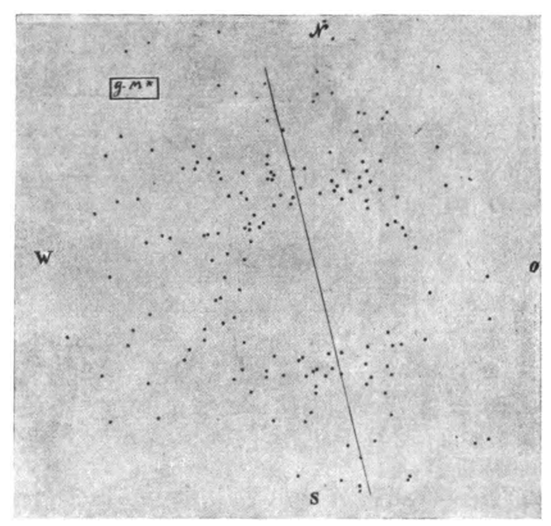


Fig. 3. Verteilung der G-M-Sterne in M_{13}.

Innere des Haufens zusammendrängen. Besonders auffällig ist in der Verteilung der B-Sterne, wie der Süd-Osten und der Nord-Westen in größeren Abständen vom Mittelpunkt fast ganz von den Sternen gemieden werden, so daß deutlich Lücken auftreten. Bei den K-M-Sternen ist die stärkere Verdichtung in Richtung der Hauptachse sehr auffällig und erzeugt die hohen Werte der Elliptizität von über 20 Proz., doch sind Spiralarme viel weniger deutlich ausgeprägt als bei den B-Sternen. Um die Realität dieser Erscheinung nach Möglichkeit sicherzustellen, haben wir noch folgende Untersuchung angestellt. Ist die Verteilung der Sterne über das Areal des Sternhaufens an der Sphäre eine rein zufällige, so müßten, wenn man dieses Areal durch Radien, welche gleiche Winkel miteinander bilden, in gleiche Sektoren eintritt, jeder dieser Sektoren gleich viele Sterne

enthalten. In Wahrheit werden sich die Sektoren mit gleichen Sternzahlen nach einer bestimmten Häufigkeitsfunktion um diesen Mittelwert als häufigsten Wert gruppieren; es werden z. B. bei einer Gesamtzahl von 160 *G-K-M*-Sternen und 20 solcher Sektorenzonen, die Sektoren mit der Sternzahl $\frac{160}{20} = 8$ am häufigsten auftreten. Wir haben die bei den verschiedenen Gruppen festgestellte Verteilung mit der nach dieser Häufigkeitsfunktion wahrscheinlichsten Verteilung verglichen. Die Abweichungen sind sehr merklich, doch litten diese rein statistischen Untersuchungen darunter, daß die für die Diskussion zur Verfügung stehenden Sternzahlen noch nicht groß genug sind.

Zusammenfassend läßt sich also aussprechen: die von Shapley vermutete ellipsoidische Verteilung der absolut schwachen Sterne in den Sternhaufen, bei welchen die absolut hellen Sterne Kugelsymmetrie offenbaren, gäbe ein Kriterium ab, um das durchschnittliche Massenverhältnis der Sterne beider Gruppen abzuleiten. Eine genauere Analyse der Verteilung der absolut hellen Sterne in M_{13} hat jedoch solche Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Sterne verschiedener Spektraltyps innerhalb dieses Haufens zutage gefördert, daß es zweifelhaft erscheint, ob die Überlegungen des ersten Abschnitts überhaupt auf diesen Sternhaufen Anwendung finden können. Erst viel ausgedehnteres Material wird zu entscheiden erlauben, ob sich wirklich im Sternhaufen noch die Reste einer Spiralstruktur markieren, insbesondere auch, ob die absolut schwachen Sterne wirklich systematisch anders verteilt sind als die absolut hellen Sterne.

4. Untersuchung der relativen Konzentration der verschiedenen Sternklassen gegen den Mittelpunkt bei den Sternhaufen M_3 und M_{13}. Im folgenden Abschnitt soll in ganz anderer Weise versucht werden, einen Einblick in die Massenverhältnisse der Sterne aus ihrem Verhalten in den kugelförmigen Sternhaufen zu gewinnen. Die Betrachtungen werden sich nur auf die absolut hellen Sterne in denjenigen Sternhaufen beschränken, die gegen den Mittelpunkt so stark konzentriert sind, daß man für ihren Aufbau ihr Eigengravitationsfeld allein verantwortlich zu machen hat; sie also als isolierte Systeme betrachten darf. Da, wie es scheint, für die verschiedensten Vertreter dieser Klasse von Sternhaufen immer wieder das gleiche innere Aufbaugesetz sich ergibt, so kann man voraussetzen, daß sich bei ihnen ein stationärer Zustand herausgebildet hat. Für diesen kommt aber nur derjenige eines statistischen Systems im isothermen Zustand in Frage. In diesem isothermen Zustand ist die Energiebilanz des ganzen Systems durch die Relativbewegungen der



gegeneinander gravitierenden Massen bedingt; das Energieintegral ist das einzige Integral der Bewegungsgleichungen des Systems. Faßt man jeden Stern gewissermaßen als ein Atom auf, so repräsentiert der ganze Sternhaufen eine „Gaskugel" im isothermen Gleichgewicht, bestehend aus einem Gemisch einatomiger Gase verschiedenen Atomgewichts, deren Vertreter repräsentiert werden durch die Sterne verschiedener Spektraltyps. Allerdings scheinen die Untersuchungen v. Zeipels und Plummers bisher zu lehren, daß der Dichteabfall innerhalb dieser Sternhaufen ein anderer ist als für eine isotherme Gaskugel zu erwarten ist. Da sich aber diese Zählungen nur auf die absolut hellen Sterne beschränken und wir noch nicht wissen, welchen Anteil am Aufbau die schwachen Sterne haben und mit welchem Gemisch verschiedener Massen wir es in den Sternhaufen zu tun haben, so sind alle bisherigen Abzählungsergebnisse nur als vorläufige und nicht endgültige Erkenntnisse zu werten. Auch die im vorangehenden Abschnitt wahrscheinlich gemachte Abweichung der Sternverteilung vom statistischen Gleichgewicht soll jetzt vorläufig außer acht gelassen werden. Vom Standpunkt der statistischen Mechanik ist die isotherme Verteilung in den Sternhaufen die bisher allein verständliche und soll darum im folgenden, gewissermaßen als erste Näherung, vorausgesetzt werden. Die Betrachtungen erstrecken sich auf M_3 und M_{13}, von denen der erstere wohl der Sternhaufen mit der am stärksten ausgeprägten zentralen Verdichtung ist.

Läßt man den innersten Kern der Haufen außer acht, so lagern sich um diesen Kern die bei allen bisherigen Abzählungen benutzten Sterne wie eine Atmosphäre. Wie sich die Gase verschiedenen Atomgewichts in der Erdatmosphäre unabhängig voneinander aufbauen, so werden sich die Sterne verschiedener Masse, für uns durch ihren verschiedenen Spektraltyp charakterisiert, über den Kern aufbauen und um so stärker gegen den Mittelpunkt konzentriert erscheinen, je schwerer sie sind. Daß die Wechselwirkung dieser äußeren Sterne aufeinander in ihrer Verteilung nicht zum Ausdruck kommt, wird in dem folgenden Ansatz noch nicht vorausgesetzt, sondern folgt als ein Ergebnis der Untersuchung.

Bezeichnet ϱ_i die räumliche Dichte in einem Volumelement für das Gas mit dem Atomgewicht m_i, V den Wert des Gravitationspotentials an der betrachteten Stelle, und h, $\varrho_0^{(i)}$ gewisse Konstanten, die mit der Temperatur und Mittelpunktsdichte der isothermen Gaskugel zusammenhängen, so besteht die Gleichung

$$\varrho_i = \varrho_0^{(i)} e^{-2hm_i V}.$$

Wir haben nun in den beiden Sternhaufen M_3 und M_{13} die Sterne in zwei Gruppen geteilt; die eine enthält alle Sterne mit den Farbenindizes *a* und *f* und die zweite alle mit den Farbenindizes *g*, *k*, *m*. Für die Annahme, daß innerhalb der verschiedenen Gruppen die Werte der Massen der einzelnen Individuen nur wenig schwanken, wäre natürlich eine feinere Gliederung der Gruppen günstiger, doch reichte das Beobachtungsmaterial, das uns zugänglich war, dafür nicht aus. Es bedeuten ϱ_A^ν und m_A die entsprechend wie oben definierten Größen für die Gruppen der *A*-*F*-Sterne in einem Punkte im Abstande r_ν vom Mittelpunkt, ϱ_K^ν und m_K dieselben Größen für die zweite Gruppe der roten Sterne. Dann gilt:

$$\varrho_A^\nu = \varrho_0^{(A)\nu} . e^{-2hm_A V_\nu}, \qquad \varrho_A^\mu = \varrho_0^{(A)\mu} . e^{-2hm_A V_\mu},$$
$$\varrho_K^\nu = \varrho_0^{(K)\nu} . e^{-2hm_K V_\nu}, \qquad \varrho_K^\mu = \varrho_0^{(K)\mu} . e^{-2hm_K V_\mu}$$

für zwei Volumelemente im Abstande r_ν und r_μ vom Sternhaufen-Mittelpunkt. Hieraus erhält man durch elementare Rechnungen:

$$\frac{m_A}{m_K} = \frac{\log \varrho_A^\nu - \log \varrho_A^\mu}{\log \varrho_K^\nu - \log \varrho_K^\mu}.$$

Die Logarithmen sind eigentlich natürliche, da aber der Ausdruck homogen ist, so kann man ihn ebensogut in Briggsche Logarithmen schreiben.

Es wurde zuerst die Anzahl der Sterne jeder Gruppe pro Flächeneinheit, wie sie aus der Projektion der Sternhaufen auf die Sphäre gewonnen werden kann, für die Abstände $r = 2', 3', 4', 5', 6', 7'$ abgeleitet und aus diesen Dichten $f(r)$ die räumlichen Dichten $\varrho(r)\,(r = 1' \ldots 7')$ nach der v. Zeipelschen[1]) Formel

$$\varrho(r_1) = \frac{1}{\pi} \int_{r_1}^{R} \sqrt{r^2 - r_1^2}\, \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{d[f(r)]}{dr} \right) dr$$

berechnet. Die numerische Berechnung der Größe $\varrho(r_1)$ geschieht so, daß man für verschiedene Werte von r von r_1 bis R (R = Halbdurchmesser des Sternhaufens) den Integranten berechnet und dann über diese Werte summiert.

Bezeichnen wir mit M_i den Wert des Massenverhältnisses $\frac{m_K}{m_A}$, gewonnen aus dem Vergleich der Dichten in den Abständen $r = i'$ und $r = (i+1)'$, so liefert die Durchführung dieser Rechnungen für M_3 und M_{13} folgende Werte für das gesuchte Massenverhältnis:

---

[1]) Annales de l'Observatoire de Paris. Tome 25.

Tabelle 2.

	M_{13}	M_3
M_2	1,420	1,761
M_3	1,135	1,865
M_4	1,240	1,518
M_5	1,215	1,326
M_6	1,490	—
$\frac{m_K}{m_A} =$	1,300 ± 0,06	1,618 ± 0,12

Die Werte in Tabelle 2 zeigen, daß die roten Riesensterne etwas massiger sind als die weißen Riesensterne. In M_3 ist der Quotient etwas größer als in M_{13}; die Konstanz der Werte ist befriedigend in Anbetracht der ziemlich groben Gliederung der Sterne in nur zwei Gruppen.

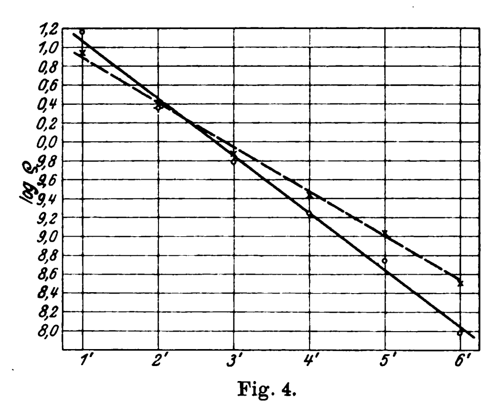


Fig. 4.

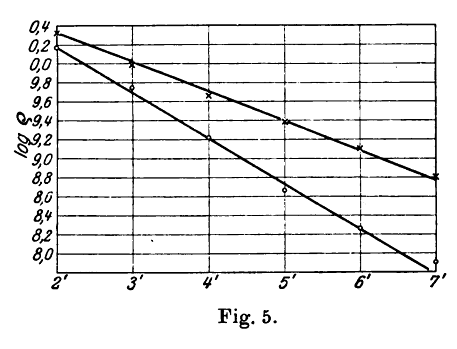


Fig. 5.

Trägt man die für die verschiedenen Volumelemente und verschiedenen Sterngruppen gewonnenen Werte für $\log \varrho$ als Ordinaten in einem willkürlichen Maßstab zu den entsprechenden Abständen r als Abszissen ein, so erhält man den in den Figuren 4 und 5 wiedergegebenen Verlauf. Die Kreuze entsprechen den weißen Sternen und die Kreise den roten Sternen. Man sieht, daß mit genügender Genauigkeit die einander zugehörigen Punkte auf geraden Linien liegen, wie es der Fall wäre, wenn die barometrische Höhenformel auf die betrachteten, wie eine Atmosphäre den Sternhaufenkern umschließenden, Sterne angewandt werden könnte, und zwar für den speziellen Fall, daß das Gravitationspotential V gleich $g \cdot r$ gesetzt und g als eine Konstante betrachtet wird. Dann wird

$$\log \varrho = \log \varrho_0 - (2\,h \cdot m \cdot g) \cdot r = \log \varrho_0 - A \cdot r,$$

wo A eine Konstante ist. $\log \varrho$ ist also eine lineare Funktion des Abstandes r vom Mittelpunkt. Die Größe $M = \frac{m_K}{m_A}$ hängt in einfacher Weise mit dem Winkel zusammen, den beide Geraden für $\log \varrho_K$ und $\log \varrho_A$ miteinander bilden.

Eine eingehendere Weiterverfolgung der im vorstehenden entwickelten Methoden der Massenbestimmung der Sterne wird erst möglich sein, wenn uns neues Beobachtungsmaterial vorliegt.

Zusammenfassung. 1. Im ersten Abschnitt wird aus der von Shapley verursachten Verschiedenheit der Verteilung der absolut hellen und der schwachen Sterne in den kugelförmigen Sternhaufen ein Kriterium für das durchschnittliche Massenverhältnis dieser Sterne abgeleitet und auf den Sternhaufen M_{13} angewandt.

2. Es wird sodann in einer genaueren Analyse der Sternverteilung in M_{13} gezeigt, daß die absolut hellen Sterne anscheinend doch nicht kugelgeometrisch verteilt sind, sondern insbesondere wenn man nach Spektraltypen scheidet, Unregelmäßigkeiten in der Verteilung zeigen, die nicht zufälliger Natur zu sein scheinen. Es scheinen sich vielmehr Reste einer Spiralstruktur anzudeuten.

3. Im letzten Abschnitt wird auf die absolut hellen Sterne in M_3 und M_{13} die Theorie isothermer Gaskugeln angewandt und aus der relativen Verdichtung der Sterne verschiedenen Spektraltyps gegen den Mittelpunkt hin Werte für das mittlere Massenverhältnis der verschiedenen Typen abgeleitet.

Potsdam, Astrophysik. Observ., Einstein-Stiftung, Januar 1923.



Zur Geschichte des Kompasses. Nachtrag[1]).

Von **Eilhard Wiedemann** in Erlangen.

(Eingegangen am 18. Januar 1923.)

Vielfach wird die Beziehung zwischen dem Magnetstein und dem Eisen als ein Bild für die Zuneigung zwischen zwei Menschen benutzt, ebenso wie die zwischen dem geriebenen Bernstein und dem Stroh.

Bei *Sa'dî*, dem berühmten persischen Dichter, erwidert ein Mädchen, dem gesagt wird, es solle von der Liebe zu einem Widerstrebenden ablassen: „Beginne doch damit, dem Bernstein seine Kraft zu nehmen; was kann gegen ihn der schwache Halm des leichten Strohes!“ [2])

In der Kosmographie von *al Qazwînî* heißt es beim Magnetstein: „Das Eisen folgt dem Magnetstein wegen der Kraft, die Gott der Allerhöchste in ihn hineingepflanzt hat, und er hört nicht auf, angezogen zu werden, wie der Liebende zum Geliebten hingezogen wird.“

In der ziemlich späten Kosmographie von *Ibn al Wardî* [gest. etwa 1448 [3])] heißt es zunächst: „Der beste Magnetstein ist der schwarze mit einem Stich ins Rote. Man findet ihn am Ufer des Meeres von al Hind und dem der Türken. Kommt ein Schiff in diese beiden Meere, so fliegt jedes an ihm befindliche Eisen fort wie ein Vogel, bis es an dem Berg anhaftet. Deshalb wird bei den Schiffen auf diesen beiden Meeren keinerlei Eisen verwendet.“ (Diese Angabe findet sich an den verschiedensten Stellen, so in Sindbads Reisen.)

Weiter teilt *Ibn al Wardî* folgende Verse [4]) mit:

Mein krankes Herz! und du bist sein *Galen*, vielleicht daß durch die Vereinigung dein Fieber weggeht.

Das kranke Herz sehnt sich nach dir, als ob es eine Nadel aus Eisen wäre und du sein Magnetstein.

Ferner: Wer ist Adam und wer *Iblîs* und was ist der Thron Salomos und was ist *Bilqîs*?

Das Alles ist (nur) ein Hinweis, aber du bist der Sinn (die Bedeutung), o du, der du für die Herzen ein Magnet bist.

(*Iblîs* ist ein Name für den Teufel, *Bilqîs* ist die sagenumwobene Königin von Saba, zu der Salomo zog.)

---

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **13**, 113—116, 1923.

[2]) S. de Sacy, Chrestomatie **3**, 469.

[3]) Vgl. Brockelmann, Geschichte der arabischen Literatur **2**, 131.

[4]) Bei der Übersetzung der Verse hat mich der Nestor unserer Orientalisten, Herr Professor Dr. Nöldeke, freundlichst unterstützt.



Ein neues Material für permanente Magnete[1]).

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Von **E. Gumlich**[2]) in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1923.)

Frühere Versuche des Verfassers[3]) hatten ergeben, daß sich durch Legierung von Fe mit Mn bei geeigneter thermischer Behandlung eine Koerzitivkraft von über 130 Gauß, also ungefähr das Doppelte der Koerzitivkraft von Wolfram oder Chromstahl, erzielen läßt, während allerdings gleichzeitig die Remanenz so stark sank, daß eine praktische Verwendung dieses Ergebnisses zur Herstellung leistungsfähigerer permanenter Magnete ohne weiteres nicht in Betracht kommen konnte. Wohl aber lag die Möglichkeit vor, die so stark gesunkene Remanenz durch andere Zusätze wieder zu heben, und zwar in erster Linie durch einen Zusatz von etwa 35 Proz. Co, da eine 35proz. FeCo-Legierung nach den Versuchen von P. Weiss und seinem Schüler Preuss einen um etwa 10 Proz. höheren Sättigungswert besitzt als reines Eisen. Die Firma Fr. Krupp A.-G. in Essen erklärte sich bereit, die für eine systematische Untersuchung notwendigen zahlreichen Proben in Form von zylindrischen Stäben zu liefern, wofür ihr auch an dieser Stelle besonders gedankt sein möge.

Um einen Überblick über den Einfluß des C- und Mn-Gehalts bei gleichbleibendem Co-Gehalt von etwa 35 Proz. zu gewinnen, stellte die Firma Krupp zunächst drei Reihen von Proben her, die bei einem C-Gehalt von 0,7 bis 0,8 Proz., 1,0 bis 1,1 Proz., 1,2 bis 1,4 Proz. je etwa 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11 Proz. Mn enthielten. Zur leichteren Orientierung wurden die einzelnen Stäbe zumeist nach der chemischen Zusammensetzung bezeichnet, und zwar gab die zugehörige Zahl den C-Gehalt in hundertstel Prozent, den Mn-Gehalt in zehntel Prozent und den Co-Gehalt in ganzen Prozent an, so daß also beispielsweise die Legierung C 69 Mn 112 Co 34 ein Material mit 0,69 Proz. C, 11,2 Proz. Mn und 34 Proz. Co bedeuten würde.

---

[1]) Ausführliche Wiedergabe in der Elektrotechn. ZS. **44**, H. 7, 1923.

[2]) An den Messungen haben sich der Techn. Obersekretär Herr E. Schön und die Techniker bei der Reichsanstalt, die Herren Steinhagen, Licht und Sergel, beteiligt.

[3]) Wissenschaftl. Abhandlg. PTR **4**, H. 3, S. 391, 1918.



Die Härtung bei verschiedenen, zunächst zwischen 800 und 900° liegenden Temperaturen erfolgte mit dem in den Wissenschaftl. Abhandlg. 4, H. 3, S. 284 beschriebenen und abgebildeten, mit käuflichem N gefüllten kippbaren Härteofen, aus welchem die Probe nach erreichter Härtungstemperatur, auf welcher sie etwa $^1/_4$ Stunde belassen wurde, innerhalb eines Bruchteiles einer Sekunde in die darunter befindliche Härtungsflüssigkeit fällt. Letztere bestand anfangs aus sprudelndem Wasser, das die sich bildenden Dampfblasen sofort beseitigte, später aus gekühltem Öl. Die Temperatur wurde in der Mitte des Stabes mit einem Thermoelement gemessen.

Soweit nicht besondere Gründe zur Aufnahme einer vollständigen Hystereseschleife vorlagen, beschränkte man sich auf die Bestimmung der wahren Koerzitivkraft mit dem Magnetometer und der ungescherten Remanenz R' im Joch. Diese ist also durchweg etwas kleiner als die wahre Remanenz, doch ist der Unterschied bei so breiten Hystereseschleifen, wie sie hier in Betracht kommen, nur gering. Das Produkt $R'.K$, das unter normalen Verhältnissen als bequemes Maß für die Beurteilung der Güte eines Magnetstabes gelten kann, ist auch hier stets berechnet und in seiner Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Behandlung verfolgt worden. Als maximale Magnetisierungsstärke wurde anfangs, wie bei den Cr- und W-Stählen, die Feldstärke 300 Gauß gewählt; als es jedoch gelang, Material mit immer höherer Koerzitivkraft herzustellen, mußte man auch mit der Magnetisierungsstärke immer höher gehen, um die höchsten Werte von Koerzitivkraft und Remanenz zu erzielen, und zwar zumeist bis 500 Gauß, in einzelnen Fällen aber bis 1100 Gauß.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte es sich, daß ein Mn-Gehalt von über 7 Proz. nicht nur die Remanenz, sondern auch die Koerzitivkraft erheblich verschlechterte, deshalb wurden bei den späteren Messungen nur Mn-Gehalte bis zu 7 Proz. berücksichtigt.

Als Beispiel für den Kurvenverlauf von R', K und $R'.K$ in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt, wie er für alle Legierungen und alle Härtungstemperaturen aufgezeichnet wurde, mag hier die Gruppe mit einem durchschnittlichen C-Gehalt von 1,0 bis 1,1 Proz. · C bei der Härtungstemperatur 850° gelten (Fig. 1). Es ergibt sich aus diesen wie auch aus den übrigen Kurven, daß mit wachsendem Mn-Gehalt R' ständig abnimmt, und zwar spielt der C-Gehalt hierbei keine ausschlaggebende Rolle. Die Abnahme wird mit höherem Mn-Gehalt noch beschleunigt (etwa von 10 000 bei 2,6 Proz. auf 1000 bei 8 Proz. Mn). Aber auch schon bei 6 Proz. Mn ist der Wert geringer

als bei den W- und Cr-Stählen, wenn ihn auch höhere Feldstärke bei der Magnetisierung ($\mathfrak{H}_{max} = 500$ Gauß) bis auf etwa 8000 hinauftreibt. Der Verlauf der Koerzitivkraft in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt zeigt überall ein deutliches und hohes Maximum zwischen 4 bis 5 Proz. Mn und erreicht im günstigsten Fall für $\mathfrak{H}_{max} = 300$ etwa 140 Gauß, für $\mathfrak{H}_{max} = 500$ etwa 155 Gauß, also reichlich das Doppelte der Werte bei den besten W- und Cr-Stählen. Dasselbe gilt für das Produkt $R'.K$, und zwar für die Legierung mit etwa 1,2 bis 1,3 Proz. C bei der Härtungstemperatur 850°, während bei den Härtungstemperaturen 800 und 900° sowohl die Werte von R' als auch von K verhältnismäßig niedrig bleiben und erst recht natürlich

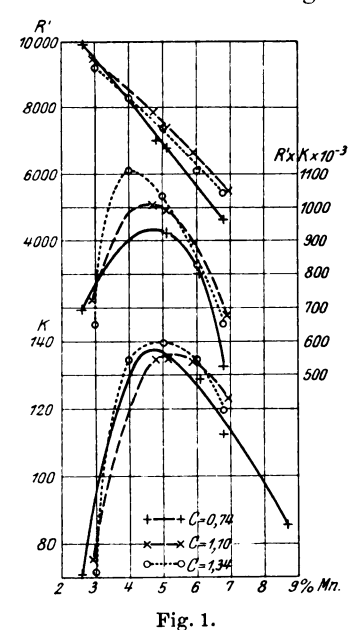


Fig. 1.

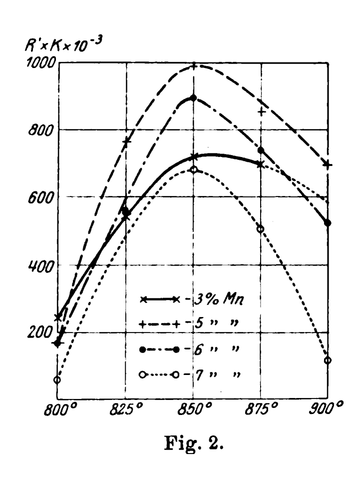


Fig. 2.

die Werte von $R'.K$. Als Beispiel möge hier der Verlauf der letzteren für die Legierungen mit 1 bis 1,1 Proz. C und 3, 5, 6, 7 Proz. Mn in Abhängigkeit von der Härtungstemperatur dienen (Fig. 2).

Härtung in Öl. Zur Entscheidung der Frage, ob eine Härtung in Wasser oder in gekühltem Öl vorzuziehen sei, wurden die Stäbe mit rund 4 bis 5 Proz. Mn benutzt. Die Härtung wurde bei den gleichen Temperaturen durchgeführt wie die Wasserhärtung, nur wurde, da die Abkühlung im Öl langsamer verläuft, und daher unter Umständen eine höhere Härtungstemperatur vorteilhaft sein könnte, auch

die Härtung bei 950° hinzugenommen. Einen Vergleich zwischen den beiden Härtungsarten gibt Tabelle 1, deren Werte mit einer maximalen Feldstärke von 500 Gauß gewonnen sind. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß wegen Mangels an Material zu allen sechs Härtungsversuchen in Öl ein einziger Probestab dienen mußte; dabei liegt natürlich die Gefahr vor, daß bei häufiger wiederholten Härtungen durch Verbrennen des C und Mn die Ergebnisse immer schlechter werden, da die N-Atmosphäre im Ofen nicht frei von O gehalten werden konnte. Es wurde daher wenigstens die Vorsicht gebraucht, die Reihenfolge der Härtungen so zu wählen, daß die voraussichtlich in erster Linie in Betracht kommenden Härtungstemperaturen 850° und 875° auch zuerst genommen wurden. Der Umstand, daß Probe Nr. 3 mit angeblich 1,24 Proz. C bei Ölhärtung geringere Werte lieferte als die beiden anderen Proben, ist wohl einer zufälligen minderwertigen Beschaffenheit der Probe zuzuschreiben. Jedenfalls folgt aus Tabelle 1, daß die Ölhärtung vor der Wasserhärtung bei diesem Material Vorzüge hat, die Veranlassung dazu gaben, künftighin nur noch die Ölhärtung anzuwenden. Hierbei stand das mit Maschinenschmieröl gefüllte, zylindrische Gefäß in einem Eimer mit Eiswasser; beim Hineinfallen des Stabes wurde das Öl mit einem Stock stark gerührt.

Tabelle 1.

Nr.	Bezeichnung der Probe	Härtung in Wasser (850°)			Härtung in Öl ((850°)		
		R'	K	$R'.K.10^{-3}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$
1	C 83 Mn 48 Co 35	8270	132,0	1090	9530	158,0	1505
2	C 112 Mn 47 Co 35	9260	149,3	1380	9580	156,3	1497
3	C 124 Mn 40 Co 35	9710	149,2	1450	9720	132,3	1285

Abhängigkeit vom Co-Gehalt. Die Abhängigkeit vom Co-Gehalt zeigt Tabelle 2 für drei Proben mit angenähert gleichem C- und Mn-Gehalt, aber steigendem Co-Gehalt ($\mathfrak{H}_{max} = 500$ Gauß). Es ergibt sich, daß ein Co-Gehalt von etwa 10 Proz. fast noch unwirksam ist; die Koerzitivkraft ist zwar reichlich so hoch wie bei den Cr- und W-Stählen, aber die Remanenz, offenbar infolge des hohen Mn-Gehalts, außerordentlich niedrig. Sie wächst, wie erwartet wurde, mit steigendem Co-Gehalt sehr stark, gleichzeitig aber auch die Koerzitivkraft, was nicht ohne weiteres vorauszusehen war. Außerdem zeigt sich auch für $\mathfrak{B}_{max}$ und R' eine starke Abhängigkeit von der Härtungstemperatur, indem beide mit steigender Härtungstemperatur ungewöhnlich stark abnehmen (beispielsweise $\mathfrak{B}_{max} = 7140$,

Tabelle 2. Härtung in eisgekühltem Öl.

Nr. der Probe	Bezeichnung der Probe	Härtungstemper. 825° (3)[1]				Härtungstemper. 850° (1)[1]				Härtungstemper. 875° (2)[1]				Härtungstemper. 900° (4)[1]			
		$\mathfrak{B}_{max}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$	$\mathfrak{B}_{max}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$	$\mathfrak{B}_{max}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$	$\mathfrak{B}_{max}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$
1800	C 137 Mn 47 Co 10	7140	3800	70,7	268	5670	2650	71,8	190	4820	1890	63,3	120	3580	1230	61,8	76
1801	C 116 Mn 44 Co 22	13100	8310	126,4	1050	12900	8240	130,8	1077	12800	7860	118,0	928	12240	7210	110,5	797
1777	C 115 Mn 44 Co 33	13200	8390	131,2	1100	13840	9310	164,0	1526	13740	8890	160,4	1423	13070	8150	150,3	1224

Tabelle 3. Härtung in eisgekühltem Öl. $\mathfrak{H}_{max}$ = 500 Gauß; die eingeklammerten Werte bei $\mathfrak{H}_{max}$ = 1100 Gauß.

Nummer der Probe	Bezeichnung der Probe	Härtungstemper. 825° (3)[1]			Härtungstemper. 850° (1)[1]			Härtungstemper. 875° (2)[1]			Härtungstemper. 900° (4)[1]		
		R'	K	$R'.K.10^{-3}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$
1800	C 137 Mn 47 Co 10 . . .	3800	70,7	268	2650	71,8	190	1890	63,3	120	1230	61,8	76
1801	C 116 Mn 44 Co 22 . . .	8310	126,4	1050	8240	130,8	1077	7860	118,0	928	7210	110,5	797
1777	C 115 Mn 44 Co 33 . . .	8390	131,2	1100	9310	164,0	1526	8890	160,4	1423	8150	150,3	1224
1779	C 122 Mn 39 Co 10 Cr 54	8790	110,0	968	7760	114,9	892	7650	113,2	869	6730	112,0	754
1780	C 111 Mn 35 Co 20 Cr 51	9850	114,2	1124	9430	155,0	1460	9270	153,3	1420	8600	158,8	1322
1781	C 111 Mn 35 Co 36 Cr 48	9530	94,2	898	9140	200,1	1832	9130	203,8	1862	8220	207,8	1672
								[9670	212,0	2050]			
1781	Kontrollstab	—	—	—	—	—	—	8820	217,2	1915	—	—	—
								[9310	**227,1**	**2118]**			

[1]) Die eingeklammerten Zahlen geben die Reihenfolge der Härtung an.

$R' = 3800$ bei der Härtungstemperatur 825° und $\mathfrak{B}_{max} = 3580$ und $R' = 1230$ bei der Härtungstemperatur 900°), während die Koerzitivkraft bis zur Härtungstemperatur 850° noch etwas steigt, um dann ebenfalls zu fallen. Die mikrographische Aufnahme zeigt deutlich das starke austenitische Gefüge, das jedenfalls dem hohen C- und Mn-Gehalt zuzuschreiben ist und offenbar durch den 10proz. Co-Zusatz noch nicht hinreichend verhindert wird; diese Wirkung macht sich erst bei 22 Proz. Co und besonders bei 33 Proz. Co stark bemerkbar.

Haltbarkeit und Temperaturkoeffizient. Zur Bestimmung der Haltbarkeit, d. h. der Empfindlichkeit gegen Erschütterungen und Erwärmungen, wurden sechs bei 850° im Wasser gehärtete Stäbe mit hoher Koerzitivkraft, die bei einem Co-Gehalt von etwa 35 Proz. und einem Mn-Gehalt von etwa 4 bis 5 Proz. einen mittleren C-Gehalt von 0,75, 1,1, 1,25 Proz. besaßen, dem Strouhal-Barusschen Alterungsverfahren unterworfen. Zunächst wurde der Einfluß eines 24stündigen Anlassens bei 100° auf die Koerzitivkraft bestimmt, die dadurch im Mittel von 146 auf 115 Gauß, also um den allerdings recht beträchtlichen Wert von rund 21 Proz. abnahm. Sodann ließ man die Stäbe innerhalb einer Messingröhre von 2,5 m Höhe auf eine mit Linoleum überzogene Holzunterlage fallen und bestimmte die dadurch hervorgerufene Änderung des magnetischen Moments durch Beobachtung des Magnetometerausschlages, welchen die Stäbe vor und nach dem Fallen aus einer bestimmten Entfernung hervorbrachten. Entsprechend der hohen Koerzitivkraft war die Wirkung dieser starken Erschütterungen nur sehr gering, sie ergab im Mittel eine Abnahme von 0,9, 1,0, 1,1 Proz. nach dem zweiten, vierten und zehnten Fall; das so vorbehandelte Material ist also gegen weitere Erschütterungen so gut wie unempfindlich. Weiter wurden die Stäbe in dem gleichen magnetischen Zustand fünfmal abwechselnd auf 100° erhitzt und abgekühlt und wiederum die Änderung der Magnetometerausschläge beobachtet; diese betrug im Mittel nach der ersten Erhitzung 3,6 Proz., nach der zweiten 3,7 Proz., nach der fünften ebenfalls 3,7 Proz. Schließlich ließ man die so behandelten Stäbe an geschützter Stelle liegen und beobachtete den Magnetometerausschlag aus derselben Entfernung nach $^1/_2$, $^3/_4$ und $1^1/_4$ Jahren; die dabei beobachteten Abweichungen lagen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; eine Änderung durch das Lagern hat sich also überhaupt nicht feststellen lassen.

Die Messung des Temperaturkoeffizienten, also der reversibeln, prozentualen Änderung des magnetischen Moments bei Änderung der

Temperatur, erfolgte mit dem Magnetometer, und zwar beobachtete man die Ablenkung, welche der Stab aus der gleichen Entfernung im kalten (20° C) und warmen Zustand (100° C) hervorbrachte, nachdem die Temperaturänderungen so oft vorgenommen worden waren, daß ihre Wirkungen reversibel wurden. Die erhaltenen Werte zeigen eine überraschende Übereinstimmung, namentlich keine nachweisbare Abhängigkeit vom C-Gehalt, trotzdem derselbe vom einfachen bis fast zum doppelten variiert, und einen Durchschnittswert von $2 . 10^{-4}$, der dem bei guten W- und Cr-Stählen von gleichem Dimensionsverhältnis gefundenen mindestens gleichwertig ist.

Anlaßversuche und Lufthärtung. Anlaßversuche mit Temperaturen bis zu 500°, die bei den reinen C-Stählen und zum Teil auch bei den Cr-C-Stählen zu interessanten Ergebnissen führten [1]), hatten keinen direkten Erfolg, insofern als die dadurch erzielte mäßige Vergrößerung der Remanenz von 9000 auf etwa 13000 auch hier mit einem außerordentlich starken Sinken der Koerzitivkraft verbunden war. Ebenso ergebnislos war der Versuch, die Härtung in Wasser und Öl durch eine Härtung in Luft zu ersetzen, die gewisse technische Vorteile bieten würde. Man erhielt dabei allerdings Werte für die Koerzitivkraft zwischen 74 und 106 Gauß, für die Remanenz R' zwischen 8300 und 8600, das Produkt $R'.K$ von 600 bis $900 . 10^{-4}$ war somit von der Größenordnung der Werte der besten W- und Cr-Stähle, immerhin wird man wohl nur in Ausnahmefällen zu dieser Härtungsmethode greifen, da die Härtung in Öl so viel bessere Ergebnisse liefert.

Legierungen mit Cr-Zusatz. Nach den günstigen Ergebnissen, welche bei den Magnetmaterialien ein Zusatz von Cr zu C-Legierungen geliefert hatte [2]), lag es nahe, einen derartigen Versuch auch hier zu machen, hauptsächlich auch, um zu entscheiden, ob und inwieweit sich der teure Co-Gehalt eventuell durch einen geeigneten Cr-Gehalt würde ersetzen lassen. Zu diesem Zweck wurden zwei entsprechende Reihen von Legierungen mit angenähert dem gleichen C-Gehalt (1,1 bis 1,37 Proz. C) angefertigt, bei welchen der Co-Gehalt rund 10, 20, 30 Proz. betrug, und von denen die eine Reihe außerdem noch einen Cr-Zusatz von etwa 5 Proz. erhielt. Der Einfluß des letzteren war überraschend stark. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der beiden Reihen zusammengestellt, bei denen die Härtung stets im eisgekühlten Öl vorgenommen worden war. Aus einem Vergleich der beiden

---

1) Gumlich, Stahl u. Eisen **42**, 101, 1922, H. 3.
2) Gumlich, Stahl u. Eisen **42**, 41, 1922, H. 2 u. 3.



Legierungen Nr. 1779 und 1800, die sich im wesentlichen nur durch den Cr-Gehalt unterscheiden, folgt, daß der Cr-Zusatz die sonst ganz unbrauchbare Legierung Nr. 1800 mit 10 Proz. Co derartig verbessert, daß sie eine Remanenz von 8800 bei einer Koerzitivkraft von 110 Gauß erreicht, daß also auch der Wert von $\mathfrak{R}'.K = 968.10^{-4}$ um etwa 50 Proz. höher liegt als bei reinen Cr- oder W-Stählen, und zwar bei einer Härtungstemperatur von 825°. Somit würde man, wie ein Vergleich von Nr. 1779 mit Nr. 1801 zeigt, durch diesen Zusatz von 5 Proz. Cr fast 10 Proz. Co ersetzen können, denn in der Leistung sind beide Stähle, die sich um einen Gehalt von etwa 12 Proz. Co unterscheiden, nahezu gleich. Dieser Umstand kann wegen der Preisfrage für die praktische Ausnutzung von erheblicher Bedeutung werden.

Auch bei den beiden anderen Legierungen mit 22 und 33 Proz. Co tritt durch den Cr-Zusatz eine entsprechende Verbesserung ein. Der höchste Wert wird erreicht bei Stab Nr. 1781 mit 1,11 Proz. C, 3,5 Proz. Mn, 36 Proz. Co und 4,8 Proz. Cr, und zwar steigt die Koerzitivkraft dauernd bis zur Härtungstemperatur 900°, während die Remanenz bei 900° schon ganz erheblich gesunken ist, so daß der höchste Wert von $\mathfrak{R}'.K$ im Betrage von 1862 bei der Härtungstemperatur 875° erreicht ist. Ein Versuch, den vorteilhaften Einfluß des Cr-Zusatzes durch Erhöhung desselben bis 12 Proz. noch zu steigern, hatte keinen Erfolg, indem die Koerzitivkraft nur wenig wuchs, die Remanenz aber erheblich abnahm, so daß der Gang der Größe $\mathfrak{R}'.K$ vom zunehmenden Cr-Gehalt ungünstig beeinflußt wird.

Höhe der Magnetisierungsfeldstärke. Bei so hoher Koerzitivkraft spielt auch die Höhe der Magnetisierung noch eine erhebliche Rolle. Es wurden deshalb Versuche angestellt, die Magnetisierung so weit zu steigern, daß Remanenz und Koerzitivkraft nahezu einen Grenzzustand erreichten; dies war der Fall bei einer Feldstärke von ungefähr 1100 Gauß, doch mußte man hierbei darauf achten, eine merkliche Erwärmung der Magnetisierungsspule zu vermeiden, da sonst infolge der Anlaßwirkung die Koerzitivkraft sofort beträchtlich sank (vgl. den Abschnitt über Anlaßversuche). In Tabelle 4 sind die gemessenen Werte zusammengestellt; es ergibt sich daraus, daß die Zunahme von Remanenz und Koerzitivkraft bei einer Steigerung der magnetisierenden Feldstärke von 540 auf 820 Gauß noch 4 bis 5 Proz. beträgt, bei einer weiteren Steigerung auf 1100 Gauß nur noch 1 bzw. 0,5 Proz., so daß hier die Grenze nahezu erreicht zu sein scheint. Der Wert $\mathfrak{R}'.K$ ist hiernach reichlich dreimal so hoch als bei den besten W- und Cr-Stahlmagneten, was hauptsächlich auf die

Tabelle 4. Nach Härtung in eisgekühltem Öl.
Härtungstemperatur 875°.

Nr.	Bezeichnung der Probe	$\mathfrak{H}_{max}$	R'	K	$R'.K.10^{-3}$
1781	C 111 Mn 35 Co 36 Cr 48	540	8820	217,2	1915
		820	9210	226,0	2080
		1110	9310	227,1	2113

außerordentliche Steigerung der Koerzitivkraft zurückzuführen ist, während die Remanenz ungefähr von der gleichen Größenordnung ist wie bei diesen; das Material wird sich also besonders zu kurzen, schlecht geschlossenen Hufeisenmagneten, kurzen, gedrungenen Stabmagneten, Bussolennadeln usw. eignen. In Fig. 3 ist die Hysterese-

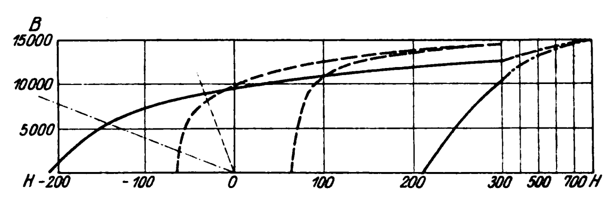


Fig. 3.

schleife eines neuen Magnetstahles mit derjenigen eines guten Cr-Stahles zusammengestellt, und zwar in dem bei der Reichsanstalt üblichen Maßstab.

Stärke von Stab- und Hufeisenmagneten aus dem neuen Material. Unter Berücksichtigung der bekannten Beziehung $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - N.J$ zwischen der wahren Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der scheinbaren (äußeren) $\mathfrak{H}'$, der Magnetisierungsintensität J und dem bei Stäben nur angenähert bekannten Entmagnetisierungsfaktor N, die für die Remanenz (wegen $\mathfrak{H}' = 0$) in die einfachere Beziehung $\mathfrak{H} \sim -\frac{N\mathfrak{B}}{4\pi}$ übergeht ($\mathfrak{B}$ = Induktion), läßt sich aus den Kurven von Fig. 3 ohne weiteres ableiten, daß zwar für einen geschlossenen Ring die Remanenz bei Cr-Stahl um einige Prozent höher sein würde als bei dem neuen Material, dagegen für einen Stab von der Länge von 18 cm und einem Durchmesser von 0,6 cm ($N = 0{,}046$), wie sie in der Reichsanstalt zur Untersuchung im kleinen Joch dauernd benutzt werden, die Remanenz beim neuen Material um etwa 9 Proz., für einen Stab von 6 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser aber, wie sie beispielsweise im Kohlrausch-Holbornschen störungsfreien Magnetometer

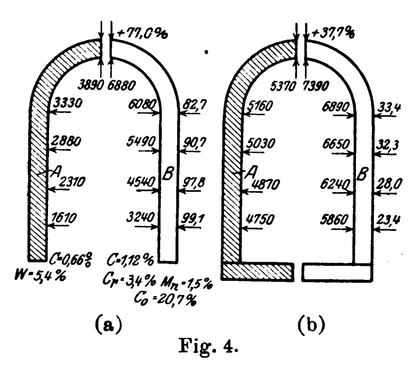
verwendet sind, um etwa 130 Proz. höher sein wird als beim Cr-Stahl (5550 : 2400). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Hufeisenmagneten: Man wird, um denselben Kraftlinienfluß zu erzielen, bei einem schlecht geschlossenen Hufeisenmagnet die Schenkel aus dem neuen Material viel kürzer nehmen dürfen als beim Cr- oder W-Stahl, und dabei nicht nur an Material, sondern auch, was mitunter wichtiger sein kann, an Gewicht und Raum sparen.

Zur experimentellen Prüfung waren leider noch keine Hufeisenmagnete aus der besten oben angegebenen Legierung vorhanden, doch konnte die Firma Fr. Krupp zur Orientierung wenigstens zwei Hufeisenmagnete von ungefähr denselben Abmessungen (Schenkellänge $\sim$ 9 cm, Querschnitt $\sim 1 \times 3$ cm, innere Maulweite $\sim$ 5,5 cm) zur Verfügung stellen, von denen der Magnet aus W-Stahl (*A*) 0,66 Proz. C, 0.77 Proz. Mn, 5,4 Proz. W enthielt, der andere 1,12 Proz. C, 1,54 Proz. Mn, 3,4 Proz. Cr und 20,7 Proz. Co, so daß der letztere der neuen Legierung, die einen Mn-Gehalt von 4 bis 5 Proz. und einen Co-Gehalt von 30 bis 35 Proz. erfordert hätte, wenigstens nahekam. Bei der Beurteilung der Vergleichsergebnisse wird aber zu berücksichtigen sein, daß bei richtiger Zusammensetzung des Materials von *B* noch erheblich günstigere Ergebnisse zu erwarten gewesen wären.

Zur Bestimmung des Kraftlinienflusses an den verschiedenen Stellen des Magnets bzw. der hieraus sich ergebenden Streuung wurde eine kurze, mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Spule von der betreffenden Stelle des Magnets abgezogen, und zwar zunächst vom Indifferenzpunkt, wo man ja den gesamten Kraftlinienfluß erhält, sodann von vier verschiedenen anderen Punkten der Schenkel bis etwa 1,5 cm von den Enden, an welchen der Kraftlinienfluß durch die von Schenkel zu Schenkel verlaufenden Streulinien natürlich immer mehr abnimmt.

Diese Streuung wird geringer, und auch der gesamte Kraftlinienfluß im Indifferenzpunkt steigt durch Anlegen eines passenden Ankers aus weichem Eisen. Da bei vorgelegtem Anker die Induktionsspule natürlich nicht mehr abgezogen werden kann, wurde, um auch bei geschlossenem Magnet die Kraftlinienverteilung bestimmen zu können, so verfahren, daß man die Spule an eine bestimmte Stelle des Magnets brachte und den Galvanometerausschlag beobachtete, der beim Schließen des Magnets erfolgte. Dieser Ausschlag, vermehrt um den Ausschlag beim Abziehen der Spule von dem gleichen Punkt des ungeschlossenen Schenkels, entspricht dem Kraftlinienfluß beim geschlossenen Schenkel an der betreffenden Stelle.

Die erhaltenen Zahlen, reduziert auf cm² des Schenkelquerschnitts, also die Werte der Kraftliniendichte, sind aus Fig. 4 für beide Fälle ersichtlich, und zwar sind der Übersichtlichkeit halber an den betreffenden Stellen nicht nur die gemessenen Werte der Kraftliniendichte, sondern auch die Abweichungen zwischen B und A in Prozent angebracht. Beim ungeschlossenen Magnet beträgt diese Abweichung im Indifferenzpunkt 77 Proz. zugunsten des neuen Materials und wächst bis zu etwa 100 Proz. in der Nähe der Pole; sie ist, wie bei den früher erwähnten Stäben (Fig. 3), im wesentlichen auf die stärkere Wirkung der Entmagnetisierung durch die Enden beim W-Stahl zurückzuführen. Diese wird natürlich geringer beim geschlossenen



(a) (b)

Fig. 4.

Magnet (*b*); hier beträgt der Unterschied beim Indifferenzpunkt nur 37,7 Proz. und nimmt sogar bis auf etwa 20 Proz. in der Nähe der Enden ab; dies rührt daher, daß infolge seiner sehr viel geringeren Permeabilität das neue Material (B) dem Durchtritt der Kraftlinien einen erheblich höheren Widerstand entgegensetzt als der W-Stahl, und daß demnach die Streuung von Schenkel zu Schenkel bei B größer wird als bei A. Immerhin würde, da die Zugkraft dem Quadrat der Kraftliniendichte proportional ist, der Magnet B noch etwa 40 Proz. mehr tragen als der Magnet A. In der Mehrzahl der Fälle wird man es bei praktischen Anwendungen mit unvollkommenem Schluß durch einen rotierenden Anker, einen engen Luftspalt od. dgl. zu tun haben; dann wird sich bei gleichen Abmessungen der Gewinn durch das neue Material je nach den Bedingungen zwischen 20 und 100 Proz. bewegen.

Die Herstellung des neuen Materials hat die Gußstahlfabrik Friedr. Krupp A.-G., Essen, übernommen; zur praktischen Einführung in Deutschland konnte dasselbe leider durch den augenblicklichen hohen Preis des Co bis jetzt noch nicht gelangen.

Zusammenfassung. Auf Grund früherer Versuchsergebnisse an Eisen-Mangan-Legierungen und auf Grund der von P. Weiss und Preuss gefundenen Tatsache der Erhöhung des Sättigungswertes des Eisens durch einen Zusatz von Co ist es gelungen, ein Material für permanente Magnete mit erheblich besseren magnetischen Eigenschaften herzustellen als die bisherigen Cr- und W-Stähle besaßen. Eine weitere Verbesserung ergab sich durch Hinzufügung eines Cr-Zusatzes von etwa 5 Proz., wodurch bei ungefähr gleicher wahrer Remanenz R die Koerzitivkraft K und somit auch das Produkt $R.K$ gegenüber dem bisherigen Material auf etwa das Dreifache gesteigert wurde.

Eine neue Interferenzerscheinung: Kurven gleicher Neigung an anisotropen planparallelen Platten.

Von **Clemens Schaefer** und **Karl Fricke** in Marburg (Lahn).

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1923.)

§ 1. Die Veranlassung zu dieser Untersuchung gab eine Beobachtung des einen von uns (Schaefer) bei der Vorbereitung zur Experimentalphysikvorlesung. Es sollten in dieser die Haidinger-Lummerschen Ringe und im Anschluß daran das Interferenzspektroskop von Lummer-Gehrcke besprochen werden. Da keine Lummerplatte aus Glas vorhanden war, so mußte die Interferenzerscheinung an dünnen Spaltungsblättchen von Glimmer gezeigt werden, an denen sie von Haidinger bekanntlich auch entdeckt worden ist. Bei dieser Gelegenheit wurde folgendes beobachtet: Wenn man mit Natriumlicht eine Mattscheibe intensiv beleuchtet hatte und nun bei möglichst schräger Inzidenz (sei es im reflektierten, sei es im durchgelassenen Lichte) die Interferenzstreifen beobachtete (das Glimmerblättchen wurde dicht an das Auge gehalten), so fand man ein doppeltes Streifensystem. Man dachte zunächst unwillkürlich daran, daß dies durch die Doppelstruktur der D-Linie des Natriumlichtes verursacht sei. Indessen war diese Erklärung unhaltbar, wovon man sich unter anderem dadurch überzeugte, daß man den Versuch im Lichte der grünen Quecksilberlinie wiederholte: auch hier erschien — und zwar viel besser sichtbar als bei Na-Licht — ein zweites Interferenzstreifensystem. Drehte man den Glimmer in seiner Ebene vor dem Auge, ohne die Neigung gegen die einfallenden Strahlen zu ändern, so konnte man auch deutlich beobachten, daß das eine Streifensystem das andere an bestimmten Stellen schnitt. Die Erscheinung sah etwa so aus, wie sie Fig. 1 darstellt. Nach diesen Beobachtungen lag es nahe zu vermuten, daß das zweite, bisher anscheinend nicht beobachtete Streifensystem sein Auftreten der Doppelbrechung des Glimmers verdankte. Dies konnte in der Tat dadurch bewiesen werden, daß nach Einführung eines Nicols in den Strahlengang abwechselnd

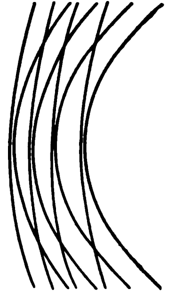


Fig. 1.

das eine oder das andere Streifensystem — und zwar bei Nicolstellungen, die um je 90° voneinander abstanden — ausgelöscht werden konnte.

Weder ist die Erscheinung bisher experimentell beobachtet, noch theoretisch untersucht worden. Glimmer eignet sich zwar nicht schlecht zur Beobachtung; es wäre indessen unpraktisch, der theoretischen Untersuchung von vornherein einen komplizierteren zweiachsigen Kristall zugrunde zu legen. Deshalb haben wir uns zunächst die Aufgabe gestellt, die Interferenzerscheinungen theoretisch zu behandeln, die bei einer planparallelen Platte aus einem einachsigen Kristall auftreten müssen, sei es, daß die optische Achse parallel oder senkrecht zur Plattenebene orientiert ist.

Die erhaltenen theoretischen Ergebnisse haben wir dann später an einer eigens dazu hergestellten planparallelen Platte aus Kalkspat geprüft und verifiziert.

§ 2. Es mögen also parallele, ebene, linear polarisierte Wellen auf eine (zunächst beliebig geschnittene) planparallele Platte eines

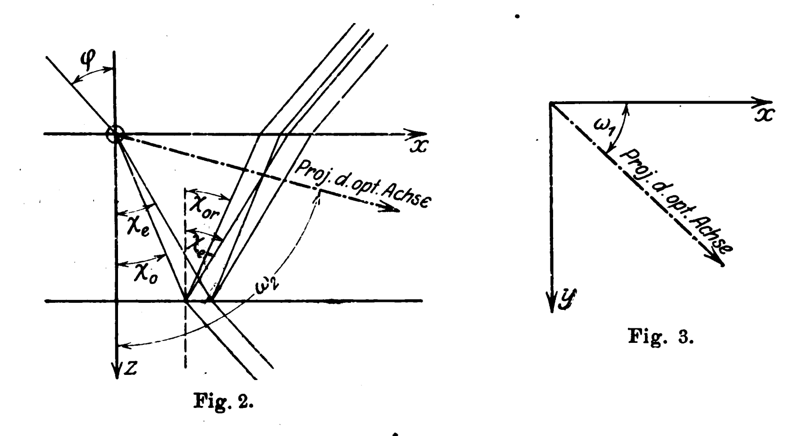


Fig. 2. Fig. 3.

einachsigen Kristalls fallen. Wir legen ein rechtshändiges Koordinatensystem zugrunde, dessen xy-Ebene in der oberen Grenzfläche liegt und dessen z-Achse in den Kristall hineinragt. Die y-Achse stehe auf der Einfallsebene der einfallenden Wellen senkrecht. Der Winkel zwischen der x-Achse und der Projektion der optischen Achse in der xy-Ebene sei ω_1 und der Winkel zwischen der z-Achse und der Projektion der optischen Achse in der xz-Ebene sei ω_2. Der positive Drehungssinn sei derjenige, der die x-Achse auf dem kürzesten Wege in die y-Achse überführt. Fig. 2 stellt einen Längsschnitt, Fig. 3 einen Querschnitt durch den Kristall dar.

Der Einfalls- und Reflexionswinkel werde mit φ, der Brechungswinkel für die ordentlichen und außerordentlichen Wellen mit χ_o und χ_e bezeichnet. Unter den Winkeln φ, χ_o, χ_e ist stets der Winkel zwischen der z-Achse und der betreffenden Wellennormale verstanden.

Die Maxwellschen Gleichungen in ihrer allgemeinsten Form für unmagnetische anisotrope Nichtleiter lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\varepsilon_{11}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{12}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{13}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \mathrm{rot}_x \mathfrak{H}, \\
\frac{\varepsilon_{12}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{22}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{23}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \mathrm{rot}_y \mathfrak{H}, \\
\frac{\varepsilon_{13}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{23}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} + \frac{\varepsilon_{33}}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \mathrm{rot}_z \mathfrak{H}.
\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{1}{C}\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t} &= -\mathrm{rot}_x \mathfrak{E}, \\
\frac{1}{C}\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} &= -\mathrm{rot}_y \mathfrak{E}, \\
\frac{1}{C}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} &= -\mathrm{rot}_z \mathfrak{E}.
\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

C ist dabei die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Durch Auflösen von (1) nach $\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t}$, $\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t}$, $\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t}$ erhält man:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} &= C\,\frac{\mathrm{rot}_x \mathfrak{H}\{\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}-\varepsilon_{23}^2\} + \mathrm{rot}_y \mathfrak{H}\{\varepsilon_{23}\varepsilon_{13}-\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}\} + \mathrm{rot}_z \mathfrak{H}\{\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}-\varepsilon_{22}\varepsilon_{13}\}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+2\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}\varepsilon_{13}-\varepsilon_{13}^2\varepsilon_{22}-\varepsilon_{23}^2\varepsilon_{11}-\varepsilon_{12}^2\varepsilon_{33}}, \\
\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} &= C\,\frac{\mathrm{rot}_x \mathfrak{H}\{\varepsilon_{23}\varepsilon_{13}-\varepsilon_{12}\varepsilon_{33}\} + \mathrm{rot}_y \mathfrak{H}\{\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}-\varepsilon_{13}^2\} + \mathrm{rot}_z \mathfrak{H}\{\varepsilon_{13}\varepsilon_{12}-\varepsilon_{11}\varepsilon_{23}\}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+2\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}\varepsilon_{13}-\varepsilon_{13}^2\varepsilon_{22}-\varepsilon_{23}^2\varepsilon_{11}-\varepsilon_{12}^2\varepsilon_{33}}, \\
\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= C\,\frac{\mathrm{rot}_x \mathfrak{H}\{\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}-\varepsilon_{22}\varepsilon_{13}\} + \mathrm{rot}_y \mathfrak{H}\{\varepsilon_{13}\varepsilon_{12}-\varepsilon_{11}\varepsilon_{23}\} + \mathrm{rot}_z \mathfrak{H}\{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}-\varepsilon_{12}^2\}}{\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+2\varepsilon_{12}\varepsilon_{23}\varepsilon_{13}-\varepsilon_{13}^2\varepsilon_{22}-\varepsilon_{23}^2\varepsilon_{11}-\varepsilon_{12}^2\varepsilon_{33}}.
\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Diese Gleichungen (3) schreiben wir unter Einführung leicht verständlicher Abkürzungen $a_{ik} = a_{ki}$ folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} &= \frac{a_{11}}{C}\,\mathrm{rot}_x \mathfrak{H} + \frac{a_{12}}{C}\,\mathrm{rot}_y \mathfrak{H} + \frac{a_{13}}{C}\,\mathrm{rot}_z \mathfrak{H}, \\
\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} &= \frac{a_{21}}{C}\,\mathrm{rot}_x \mathfrak{H} + \frac{a_{22}}{C}\,\mathrm{rot}_y \mathfrak{H} + \frac{a_{23}}{C}\,\mathrm{rot}_z \mathfrak{H}, \\
\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \frac{a_{31}}{C}\,\mathrm{rot}_x \mathfrak{H} + \frac{a_{32}}{C}\,\mathrm{rot}_y \mathfrak{H} + \frac{a_{33}}{C}\,\mathrm{rot}_z \mathfrak{H}.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Durch Differentiation von (2) nach t und Benutzung von (4) erhält man weiter:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_x}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial z}\{a_{21}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{22}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + a_{23}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\} \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial y}\{a_{31}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{32}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + a_{33}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\}, \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_y}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\{a_{31}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{32}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + a_{33}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\} \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial z}\{a_{11}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{12}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + a_{13}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\}, \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_z}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial y}\{a_{11}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{12}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + a_{13}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\} \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial x}\{a_{21}\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} + a_{22}\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} + \alpha_{23}\operatorname{rot}_z \mathfrak{H}\}.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Setzt man weiter zur Vereinfachung:

$$\left.\begin{aligned}
\operatorname{rot}_x \mathfrak{H} &= \xi, \\
\operatorname{rot}_y \mathfrak{H} &= \eta, \\
\operatorname{rot}_z \mathfrak{H} &= \zeta,
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

so erhält man für (5):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_x}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial z}\{a_{21}\xi + a_{22}\eta + a_{23}\zeta\} - \frac{\partial}{\partial y}\{a_{31}\xi + a_{32}\eta + a_{33}\zeta\}, \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_y}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\{a_{31}\xi + a_{32}\eta + a_{33}\zeta\} - \frac{\partial}{\partial z}\{a_{11}\xi + a_{12}\eta + a_{13}\zeta\}, \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_z}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial y}\{a_{11}\xi + a_{12}\eta + a_{13}\zeta\} - \frac{\partial}{\partial x}\{a_{21}\xi + a_{22}\eta + a_{23}\zeta\}.
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Weiter können wir setzen:

$$\Gamma = \frac{a_{11}}{2}\xi^2 + \frac{a_{22}}{2}\eta^2 + \frac{a_{33}}{2}\zeta^2 + a_{23}\eta\zeta + a_{31}\zeta\xi + a_{12}\xi\eta, \tag{8}$$

und damit folgt schließlich:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_x}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta}\right), \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_y}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta}\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right), \\
\frac{\partial^2 \mathfrak{H}_z}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Nun verlangen die Grenzbedingungen der Maxwellschen Theorie die Stetigkeit der tangentiellen Komponenten der elektrischen und magnetischen Kraft, also bei uns:

$$(\mathfrak{H}_x)_{\mathrm{I}} = (\mathfrak{H}_x)_{\mathrm{II}}; \quad (\mathfrak{H}_y)_{\mathrm{I}} = (\mathfrak{H}_y)_{\mathrm{II}}; \tag{10}$$

$$(\mathfrak{E}_x)_{\mathrm{I}} = (\mathfrak{E}_x)_{\mathrm{II}}; \quad (\mathfrak{E}_y)_{\mathrm{I}} = (\mathfrak{E}_y)_{\mathrm{II}}. \tag{11}$$

Vermöge (4) und wegen $a_{ik} = a_{ki}$ ist (11) gleichwertig mit:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\mathrm{II}}; \quad \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \eta}\right)_{\mathrm{II}},$$

oder auch mit:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \xi}\right)_{\mathrm{II}}; \quad (\mathfrak{H}_z)_{\mathrm{I}} = (\mathfrak{H}\ )_{\mathrm{II}}. \tag{12}$$

Da ebene, linear polarisierte Wellen auf die Kristallplatte auffallen, so wird, wenn wir, was für die Rechnung am einfachsten ist, die magnetische Feldstärke als Lichtvektor interpretieren:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_x &= \Re e\,[M e^{i\varrho}], \\ \mathfrak{H}_y &= \Re e\,[N e^{i\varrho}], \\ \mathfrak{H}_z &= \Re e\,[P e^{i\varrho}], \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wenn $\Re e$ vorschreibt, den reellen Teil zu nehmen und ϱ folgende Bedeutung hat:

$$\varrho = \frac{1}{\tau}\left(t - \frac{\mu . x + \nu . y + \pi . z}{v}\right); \quad \tau = \frac{T}{2\pi}; \tag{14}$$

v = Lichtgeschwindigkeit, gemessen in Richtung der Wellennormale, die sogenannte „Normalengeschwindigkeit".

In der Tat werden, wie bekannt, durch (13) ebene Wellen dargestellt; die Gleichung der Wellenebene ist offenbar

$$\mu x + \nu y + \pi z = \text{Const.}$$

μ, ν, π sind die Richtungskosinusse der Wellenebene, wenn man noch die Bedingung vorschreibt:

$$\mu^2 + \nu^2 + \pi^2 = 1.$$

μ, ν, π, M, N, P sind im allgemeinsten Falle komplex; da wir uns jedoch auf nicht absorbierende Kristalle, d. h. auf Wellen konstanter Amplitude beschränken, sind hier μ, ν, π reelle Größen, während allerdings M, N, P komplex sein werden, weil durch die Reflexionen und Brechungen im allgemeinen Phasenverschiebungen auftreten können.

Wegen der speziellen Wahl unseres Koordinatensystems ist, da die y-Achse senkrecht zur Einfallsebene steht:

$$\mu = \sin\varphi; \quad \nu = 0; \quad \pi = \cos\varphi, \tag{15}$$

$$\varrho = \frac{1}{\tau}\left\{t - \frac{x . \sin\varphi + z . \cos\varphi}{v}\right\}. \tag{16}$$

Aus den Grenzbedingungen für $z = 0$ folgt nun unmittelbar, da diese für alle Zeiten t und alle Werte x gelten müssen, daß

$$\frac{\mu}{v} = \frac{\sin\varphi}{C} = \frac{\sin\chi_0}{\mathfrak{v}_1} = \text{usw. ist.} \tag{17}$$

Das ist das Reflexionsgesetz und das Snelliussche Brechungsgesetz, das aber in unserem Falle nur für die Wellennormalen, nicht für die Strahlen gilt. Trifft also eine polarisierte Welle auf den Kristall unter dem Winkel φ auf, so ist durch diesen Winkel der Quotient $\sin\varphi/C$ festgelegt, und durch das Brechungsgesetz überträgt sich dieser Wert auf die entsprechenden Quotienten aller Wellen, die aus der einfallenden durch Brechung oder Reflexion an der Grenzfläche entstehen. Von dieser Bemerkung wird später Gebrauch gemacht werden. Dieser für die Gesamtheit der auseinander entstehenden Wellensysteme mithin konstante Wert, der gegeben ist, sobald der Einfallswinkel gegeben ist, möge mit $1/h$ bezeichnet werden.

Da bei uns das Medium I Luft ist, dessen Brechungsexponent nach allen Richtungen konstant gleich 1 ist, so folgt für die $(a_{ik})_{\mathrm{I}}$:

$$\left.\begin{aligned} (a_{11})_{\mathrm{I}} &= C^2; & (a_{12})_{\mathrm{I}} &= 0; \\ (a_{22})_{\mathrm{I}} &= C^2; & (a_{23})_{\mathrm{I}} &= 0; \\ (a_{33})_{\mathrm{I}} &= C^2; & (a_{13})_{\mathrm{I}} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Im zweiten Medium (II) dagegen hängen die $(a_{ik})_{\mathrm{II}}$ offenbar von der Lage des Koordinatensystems gegen die optische Achse ab. Es liegt daher nahe, die $(a_{ik})_{\mathrm{II}}$ durch die Winkel ω_1 und ω_2, welche die Koordinatenachsen mit der optischen Achse bilden, und durch die Hauptlichtgeschwindigkeiten auszudrücken. Die Kosinusse der Winkel, welche die Koordinatenachsen mit den elektrischen Symmetrieachsen s_1, s_2, s_3 bilden, mögen durch das folgende Schema gegeben sein:

	s_1	s_2	s_3
x	p_1	p_2	p_3
y	q_1	q_2	q_3
z	r_1	r_2	r_3

(19)

Die elektrischen Symmetrieachsen sind dadurch definiert, daß bei Zugrundelegung derselben als Koordinatenachsen die Differentialgleichungen (1) sich in die folgende Gestalt setzen lassen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varepsilon_1}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} &= \operatorname{rot}_x \mathfrak{H}, \\ \frac{\varepsilon_2}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} &= \operatorname{rot}_y \mathfrak{H}, \\ \frac{\varepsilon_3}{C}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} &= \operatorname{rot}_z \mathfrak{H}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Gleichung (8) erhält in bezug auf die Symmetrieachsen die Gestalt:

$$2\Gamma = a\bar{\xi}^2 + b\bar{\eta}^2 + c\bar{\zeta}^2, \tag{21}$$

wo

$$a = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon_1}}, \quad b = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon_2}}, \quad c = \frac{C}{\sqrt{\varepsilon_3}} \tag{22}$$

die Hauptlichtgeschwindigkeiten sind und die $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ den ξ, η, ζ im alten System entsprechen. Da sich Vektoren transformieren wie Koordinatendifferenzen, so ist:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\xi} &= p_1\xi + q_1\eta + r_1\zeta, \\ \bar{\eta} &= p_2\xi + q_2\eta + r_2\zeta, \\ \bar{\zeta} &= p_3\xi + q_3\eta + r_3\zeta. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Daraus ergibt sich also:

$$\begin{aligned} 2\Gamma = a[p_1^2\xi^2 + q_1^2\eta^2 + r_1^2\zeta^2 + 2p_1q_1\xi\eta + 2q_1r_1\zeta\eta \\ + 2r_1p_1\zeta\xi] + b[\cdots] + c[\cdots]. \end{aligned} \tag{24}$$

Er folgt somit durch Vergleich von (24) mit (8):

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= ap_1^2 + bp_2^2 + cp_3^2, \\ a_{22} &= aq_1^2 + bq_2^2 + cq_3^2, \\ a_{33} &= ar_1^2 + br_2^2 + cr_3^2, \\ a_{12} &= a_{21} = ap_1q_1 + bp_2q_2 + cp_3q_3, \\ a_{23} &= a_{32} = aq_1r_1 + bq_2r_2 + cq_3r_3, \\ a_{13} &= a_{31} = ar_1p_1 + br_2p_2 + cr_3p_3. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Nun sind einachsige Kristalle dadurch charakterisiert, daß zwei der Hauptlichtgeschwindigkeiten a, b, c einander gleich sind; es sei etwa bei uns $a = b$. Da nun die p, q, r Richtungskosinusse sind, so gelten die Relationen:

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 = 1,$$
$$p_1q_1 + p_2q_2 + p_3q_3 = q_1r_1 + q_2r_2 + q_3r_3 = r_1p_1 + r_2p_2 + r_3p_3 = 0.$$

Damit werden für einachsige Kristalle ($a = b$) die Gleichungen (25) zu:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= a + (c-a)p_3^2, & a_{12} &= a_{21} = (c-a)p_3q_3, \\ a_{22} &= a + (c-a)q_3^2, & a_{13} &= a_{31} = (c-a)q_3r_3, \\ a_{33} &= a + (c-a)r_3^2, & a_{23} &= a_{32} = (c-a)r_3p_3. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

§ 3. Nach diesen allgemeinen Darlegungen wollen wir jetzt zur Betrachtung eines Spezialfalles übergehen, nämlich desjenigen, daß die optische Achse in der xy-Ebene liegt.

Dann ist (Fig. 2 u. 3):

$$\omega_1 = \omega; \quad \omega_2 = \frac{\pi}{2}. \tag{27}$$



Nun gehören zu jeder Richtung der Wellennormalen im allgemeinen zwei verschiedene Normalengeschwindigkeiten, die bei einachsigen Kristallen nur für eine Richtung, die der optischen Achse, zusammenfallen. Da wir $a = b$ gesetzt haben, so folgt, daß die elektrische Symmetrieachse s_3 mit der optischen Achse zusammenfällt[1]), d. h. in der xy-Ebene liegt. Und daher ist für diesen Fall:

$$\left.\begin{aligned} p_3 &= \cos\omega, \\ q_3 &= \sin\omega, \\ r_3 &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

Folglich ist dann nach (26):

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= a + (c - a)\cos^2\omega; & a_{12} &= a_{21} = (c - a)\sin\omega\,.\cos\omega; \\ a_{22} &= a + (c - a)\sin^2\omega; & a_{23} &= a_{32} = 0; \\ a_{33} &= a; & a_{31} &= a_{13} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

Vor Aufstellung der Grenzbedingungen müssen wir nun erörtern, wie viele Wellen im zweiten Medium vorhanden sind und welche Winkel ihre Wellennormalen mit der z-Achse bilden. Zu diesem Zwecke setzen wir (13) in die allgemeinen Wellengleichungen (5) ein, und erhalten, indem wir noch

$$\frac{\mu}{v} = \overline{\mu}, \quad \frac{\pi}{v} = \overline{\pi}$$

setzen:

$$\begin{aligned} M &= a_{12}\overline{\pi}^2 N + a_{22}\overline{\pi}^2 M - a_{22}\overline{\mu}\,\overline{\pi} P, \\ N &= a_{33}\overline{\mu}^2 N + a_{11}\overline{\pi}^2 N - a_{12}\overline{\pi}^2 M + a_{12}\overline{\mu}\,\overline{\pi} P, \\ P &= a_{12}\overline{\mu}\,\overline{\pi} N - a_{22}\overline{\mu}\,\overline{\pi} M + a_{22}\overline{\mu}^2 P, \end{aligned}$$

oder, geordnet:

$$\left.\begin{aligned} (1 - a_{22}\overline{\pi}^2) M \qquad & - a_{12}\overline{\pi}^2 N & + a_{22}\overline{\mu}\,\overline{\pi} P &= 0, \\ a_{12}\overline{\pi}^2 M + (1 - a_{33}\overline{\mu}^2 & - a_{11}\overline{\pi}^2) N & - a_{12}\overline{\mu}\,\overline{\pi} P &= 0, \\ a_{22}\overline{\mu}\,\overline{\pi} M \qquad & - a_{12}\overline{\mu}\,\overline{\pi} N & + (1 - a_{22}\overline{\mu}^2) P &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Indem wir es zunächst dahingestellt sein lassen, welche Wellen sich im Innern des Kristalles unter dem Einfluß der äußeren Wellen ausbilden können, bezeichnen wir mit ψ allgemein den Winkel zwischen der z-Achse und der Wellennormale irgend einer dieser Wellen. Da nach (17):

$$\frac{\mu}{\pi} = \frac{\overline{\mu}}{\overline{\pi}} = \operatorname{tang}\psi \quad (31)$$

[1]) Vgl. z. B. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 307 ff.

ist, und das Gleichungssystem (30) nur dann von Null verschiedene Lösungen M, N, P besitzt, wenn seine Determinante verschwindet, erhalten wir als Bestimmungsgleichung für ψ:

$$\left.\begin{array}{r}[a_{22} + (a_{22} - h^2)\,\mathrm{tang}^2\psi]\,[a_{11} + (a_{33} - h^2)\,\mathrm{tang}^2\psi] \\ - a_{12}{}^2(1 + \mathrm{tang}^2\psi) = 0,\end{array}\right\} \qquad (32)$$

wobei $\bar{\mu} = \frac{1}{h}$ gesetzt ist, welche Größe, wie schon oben bemerkt, für alle aus der einfallenden Welle entstehenden Wellensysteme denselben Wert hat, nämlich gleich $\frac{\sin\varphi}{C}$ ist.

Gleichung (32) ist in $\mathrm{tang}\,\psi$ biquadratisch und hat die Wurzeln:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{tang}\,\psi_1 = +\sqrt{-\frac{B}{2A} + \frac{1}{2A}\sqrt{B^2 - 4Aac}}, \\ \mathrm{tang}\,\psi_2 = +\sqrt{-\frac{B}{2A} - \frac{1}{2A}\sqrt{B^2 - 4Aac}}, \\ \mathrm{tang}\,\psi_3 = -\,\mathrm{tang}\,\psi_1, \\ \mathrm{tang}\,\psi_4 = -\,\mathrm{tang}\,\psi_2,\end{array}\right\} \qquad (33)$$

wobei die Abkürzungen benutzt sind:

$$A = h^4 - ch^2\sin^2\omega - 2ah^2 + ah^2\sin^2\omega + a^2\cos^2\omega + ac\sin^2\omega,$$
$$B = ac - ch^2 - ah^2 + a^2\cos^2\omega + ac\sin^2\omega.$$

Die den negativen Wurzeln entsprechenden Werte haben keine physikalische Bedeutung, da ihnen negative Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Medium II entsprechen würden. Eine aus dem Medium I auffallende Welle spaltet sich demnach im Kristall in zwei Wellen, die ordentliche und die außerordentliche, auf.

Es bleibt noch festzustellen, wie viele Wellen im Medium III, das hier wiederum Luft ist, vorhanden sind. Durch Einsetzen der für das isotrope Medium gültigen Werte (18) der a_{ik} in Gleichung (32) erhält man

$$[a + (a - h^2)\,\mathrm{tang}^2\psi]\,[a + (a - h^2)\,\mathrm{tang}^2\psi] = 0,$$

oder

$$\mathrm{tang}^2\psi = \frac{a}{h^2 - a}. \qquad (34)$$

Diese Gleichung besitzt bei gegebenem h zwei entgegengesetzt gleiche Wurzeln, von denen wiederum die negative aus dem gleichen Grunde wie oben keine physikalische Bedeutung hat. Daher tritt im Medium III nur eine einzige (im allgemeinen elliptisch polarisierte) Welle auf.



Ferner sei noch bemerkt, daß sowohl die ordentliche, als auch die außerordentliche Welle sich an der unteren Grenzschicht im allgemeinen in je eine ordentliche und außerordentliche Welle aufspalten.

Wir führen nun Polarkoordinaten ein, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} M &= -A_k \cdot \cos\vartheta_k \cdot \cos\psi, \\ N &= \quad A_k \cdot \sin\vartheta_k, \\ P &= \quad A_k \cdot \cos\vartheta_k \cdot \sin\psi. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Darin bedeutet ϑ_k offenbar das Polarisationsazimut der betreffenden Welle. Setzt man (35) in (13) und (5) ein, so erhält man in unserem speziellen Falle folgende Beziehung zwischen ϑ_k, ψ und h:

$$\operatorname{tang}\vartheta_k = \frac{h^2 \sin^2\psi - a - (c-a)\sin^2\omega}{(c-a)\sin\omega \cdot \cos\omega \cdot \cos\psi}. \tag{36}$$

Bezeichnen wir nun die Komponenten der magnetischen Kraft nach den Koordinatenachsen für die

einfallende Welle mit . . . . $\mathfrak{H}_{xe}$, $\mathfrak{H}_{ye}$, $\mathfrak{H}_{ze}$,
reflektierte Welle mit . . . . $\mathfrak{H}_{xr}$, $\mathfrak{H}_{yr}$, $\mathfrak{H}_{zr}$,
ordentliche Welle, die innerhalb des Kristalles von oben nach unten fortschreitet, mit . . . . $\mathfrak{H}_{xdo}$, $\mathfrak{H}_{ydo}$, $\mathfrak{H}_{zdo}$,
entsprechende außerordentliche Welle mit . . . . $\mathfrak{H}_{xde}$, $\mathfrak{H}_{yde}$, $\mathfrak{H}_{zde}$,
ordentliche Welle, die innerhalb des Kristalles von unten nach oben fortschreitet, mit . . . . $\mathfrak{H}_{xdor}$, $\mathfrak{H}_{ydor}$, $\mathfrak{H}_{zdor}$,
entsprechende außerordentliche Welle mit . . . . $\mathfrak{H}_{xder}$, $\mathfrak{H}_{yder}$, $\mathfrak{H}_{zder}$,
aus der unteren Grenzfläche aus dem Kristall austretende Welle mit . . . . $\mathfrak{H}_{xg}$, $\mathfrak{H}_{yg}$, $\mathfrak{H}_{zg}$.

so lauten die Grenzbedingungen für die obere Grenzfläche $z = 0$:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{xe} + \mathfrak{H}_{xr} &= \mathfrak{H}_{xdo} + \mathfrak{H}_{xdor} + \mathfrak{H}_{xde} + \mathfrak{H}_{xder}, \\ \mathfrak{H}_{ye} + \mathfrak{H}_{yr} &= \mathfrak{H}_{ydo} + \mathfrak{H}_{ydor} + \mathfrak{H}_{yde} + \mathfrak{H}_{yder}, \\ \mathfrak{H}_{ze} + \mathfrak{H}_{zr} &= \mathfrak{H}_{zdo} + \mathfrak{H}_{zdor} + \mathfrak{H}_{zde} + \mathfrak{H}_{zder}, \\ \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\xi}\right)_{\mathrm{I}} &= \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\xi}\right)_{\mathrm{II}}, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

und für $z = d$ (untere Grenzfläche):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{xdo} + \mathfrak{H}_{xde} + \mathfrak{H}_{xdor} + \mathfrak{H}_{xder} &= \mathfrak{H}_{xg}, \\ \mathfrak{H}_{ydo} + \mathfrak{H}_{yde} + \mathfrak{H}_{ydor} + \mathfrak{H}_{yder} &= \mathfrak{H}_{yg}, \\ \mathfrak{H}_{zdo} + \mathfrak{H}_{zde} + \mathfrak{H}_{zdor} + \mathfrak{H}_{zder} &= \mathfrak{H}_{zg}, \\ \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\xi}\right)_{\mathrm{II}} &= \left(\frac{\partial\Gamma}{\partial\xi}\right)_{\mathrm{III}}. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Im allgemeinen ist durch ψ nach (36) das Polarisationsazimut ϑ_k eindeutig festgelegt. Im isotropen Medium indessen degeneriert Gleichung (36) in die Form:

$$\operatorname{tang}\vartheta_k = \frac{0}{0}, \tag{36a}$$

so daß ϑ_k willkürlich wählbar bleibt. Man kann daher den magnetischen Vektor der einfallenden und der an der oberen Grenzfläche reflektierten Welle in je zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene zerlegen, die mit bzw. E_p, E_s, R_p, R_s bezeichnet werden mögen. Durch diese Zerlegung werden die Wellen im Medium I in zwei zueinander senkrecht polarisierte Wellen zerlegt $\left(\vartheta_1 = 0 \text{ und } \vartheta_2 = \frac{\pi}{2}\right)$, während dies im Kristall automatisch geschieht. Es ist dann nach Gleichung (35):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{xe} &= -A_1^{\text{I}} \cos\varphi \, . \, e^{i\varrho} = -E_p \, . \cos\varphi \, e^{i\varrho}; \quad [\vartheta_1 = 0], \\ \mathfrak{H}_{ye} &= +A_2^{\text{I}} \, . \quad e^{i\varrho} = +E_s \, . \quad e^{i\varrho}; \quad \left[\vartheta_2 = \frac{\pi}{2}\right], \\ \mathfrak{H}_{ze} &= +A_1^{\text{I}} \sin\varphi \, . \, e^{i\varrho} = +E_p \, . \sin\varphi \, . \, e^{i\varrho}; \quad [\vartheta_1 = 0], \end{aligned}\right\} \qquad (39)$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{xr} &= A_3^{\text{I}} \cos\varphi \, e^{i\varrho'} = +R_p \, . \cos\varphi \, . \, e^{i\varrho'}; \quad [\vartheta_1 = 0], \\ \mathfrak{H}_{yr} &= A_4^{\text{I}} \, . \quad e^{i\varrho'} = +R_s \, . \quad e^{i\varrho'}; \quad \left[\vartheta_2 = \frac{\pi}{2}\right], \\ \mathfrak{H}_{zr} &= A_1^{\text{I}} \, . \sin\varphi \, . \, e^{i\varrho'} = +R_p \, . \sin\varphi \, . \, e^{i\varrho'}; \quad [\vartheta_1 = 0], \end{aligned}\right\} \qquad (40)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \frac{1}{\tau}\left(t - \frac{x \, . \cos\varphi + z \, . \sin\varphi}{C}\right), \\ \varrho' &= \frac{1}{\tau}\left(t - \frac{x \, . \cos\varphi - z \, . \sin\varphi}{C}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (41)$$

ist. Eine entsprechende Zerlegung wird mit dem magnetischen Vektor der im Medium III auftretenden Welle vorgenommen; die Komponenten werden mit G_p und G_s bezeichnet:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_{xg} &= -G_p \, . \cos\varphi \, . \, e^{i\varrho}; \quad [\vartheta_1 = 0], \\ \mathfrak{H}_{yg} &= +G_s \, . \quad e^{i\varrho}; \quad \left[\vartheta_2 = \frac{\pi}{2}\right], \\ \mathfrak{H}_{zg} &= +G_p \, . \sin\varphi \, . \, e^{i\varrho}; \quad [\vartheta_1 = 0]. \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

Bezeichnet man nunmehr speziell die Winkel zwischen der z-Achse und der Normalen der beiden ordentlichen und außerordentlichen Wellen, die im Kristall vorhanden sind, und die vorher allgemein durch den Buchstaben ψ bezeichnet wurden, durch χ_o, χ_{or}, χ_e, χ_{er}, so ist zunächst nach dem Reflexionsgesetz (17):

$$\begin{aligned} \sin\chi_o &= \sin\chi_{or}, \\ \sin\chi_e &= \sin\chi_{er}, \\ \cos\chi_o &= -\cos\chi_{or}, \\ \cos\chi_e &= -\cos\chi_{er}. \end{aligned}$$

$$(E_p - R_p)\cos\varphi = (D_o + D_{or})\cos\vartheta_o\cos\chi_o + (D_e + D_{er})\cos\vartheta_e\cos\chi_e,$$

$$E_s + R_s = (D_o + D_{or})\sin\vartheta_o + (D_e + D_{er})\sin\vartheta_e,$$

$$(E_p + R_p)\sin\varphi = (D_o - D_{or})\cos\vartheta_o\sin\chi_o + (D_e - D_{er})\cos\vartheta_e\sin\chi_e,$$

$$(E_s - R_s)\frac{a\cos\varphi}{C} = (D_o - D_{or})\left(\frac{a_{11}}{v_1}\sin\vartheta_o\cos\chi_o + \frac{a_{12}}{v_1}\cos\vartheta_o\right) + (D_e - D_{er})\left(\frac{a_{12}}{v_2}\cos\vartheta_e + \frac{a_{11}}{v_2}\sin\vartheta_e\cos\chi_e\right),$$

$$\left(D_o e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}} + D_{or}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}}\right)\cos\vartheta_o\cos\chi_o + \left(D_e e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_2}} + D_{er}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}}\right)\cos\vartheta_e\,.\cos\chi_e = G_p\,.\cos\varphi\, e^{-\frac{2\pi i d\cos\varphi}{TC}},$$

$$\left(D_o e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}} + D_{or}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}}\right)\sin\vartheta_o + \left(D_e e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}} + D_{er}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}}\right)\sin\vartheta_e = G_s\,.\,e^{-\frac{2\pi i d\cos\varphi}{TC}},$$

$$\left(D_o e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}} - D_{or}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}}\right)\cos\vartheta_o\sin\chi_o + \left(D_e e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}} - D_{er}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}}\right)\cos\chi_e\,.\sin\chi_e = G_p\,.\sin\varphi\,.\,e^{-\frac{2\pi i d\cos\varphi}{TC}},$$

$$\left(D_o e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}} - D_{or}e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_0}{Tv_1}}\right)\left(\frac{a_{11}}{v_1}\sin\vartheta_o\cos\chi_o + \frac{a_{12}}{v_1}\cos\vartheta_o\right) + \left(D_e\,.\,e^{-\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}} - D_{er}\,.\,e^{+\frac{2\pi i d\cos\chi_e}{Tv_2}}\right)\left(\frac{a_{11}}{v_2}\sin\vartheta_e\cos\chi_e + \frac{a_{12}}{v_2}\cos\vartheta_e\right) = \frac{a}{C}\cos\varphi\,.\,G_s\,.\,e^{-\frac{2\pi i d\cos\varphi}{TC}}. \qquad (43)$$

Ebenso ist nach Gleichung (36):

$$\operatorname{tang} \vartheta_o = -\operatorname{tang} \vartheta_{or},$$
$$\operatorname{tang} \vartheta_e = -\operatorname{tang} \vartheta_{er},$$

wo ϑ_o, ϑ_{or}, ϑ_e, ϑ_{er} die Polarisationsazimute der genannten Wellen sind. Als weitere Bezeichnungen werden eingeführt:

D_o = Amplitude der ordentlichen Wellen, die im Kristall an der oberen Grenzfläche $z = 0$ entstehen,

D_{or} = Amplitude der ordentlichen Wellen, die an der unteren Grenzfläche $z = d$ entstehen,

D_e, D_{er} entsprechend die Amplituden der zugehörigen außerordentlichen Wellen,

v_1, v_2 die Normalengeschwindigkeiten der ordentlichen und außerordentlichen Wellen.

Dann ergeben sich aus den Grenzbedingungen (39) und (40) nebenstehende acht Gleichungen, die wir nach den uns interessierenden Unbekannten R_p, R_s, G_p, G_s aufzulösen haben.

Wir beabsichtigen nicht, die expliziten Formeln für R_p, R_s, G_p, G_s hinzuschreiben, die mehrere Seiten füllen würden; wir begnügen uns damit, die Struktur von R_p und R_s anzugeben, an welche Größen sich die genauere Diskussion in § 4 anschließen wird. Sei Δ die Determinante des Systems, dann findet man für R_p und R_s Ausdrücke von folgender Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta . R_p = \; & E_p [\sin\alpha . \sin\beta \{ \mathrm{I} \} + (\cos\alpha\cos\beta - 1) \{ \mathrm{II} \}] \\ + \; & E_s [\sin\alpha . \sin\beta \{ \mathrm{III} \} + (\cos\alpha\cos\beta - 1) \{ \mathrm{IV} \}] \\ + \; & iE_p [\sin\alpha . \cos\beta \{ \mathrm{V} \} + \sin\beta . \cos\alpha \{ \mathrm{VI} \}] \\ + \; & iE_s [\sin\alpha . \cos\beta \{ \mathrm{VII} \} + \sin\beta . \cos\alpha \{ \mathrm{VIII} \}] \end{aligned}\right\} \quad (44)$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta . R_s = \; & E_p [\sin\alpha \sin\beta \{ \mathrm{I'} \} + (\cos\alpha\cos\beta - 1) \{ \mathrm{II'} \}] \\ + \; & E_s [\sin\alpha \sin\beta \{ \mathrm{III'} \} + (\cos\alpha\cos\beta - 1) \{ \mathrm{IV'} \}] \\ + \; & iE_p [\sin\alpha . \cos\beta \{ \mathrm{V'} \} + \sin\beta . \cos\alpha \{ \mathrm{VI'} \}] \\ + \; & iE_s [\sin\alpha \cos\beta \{ \mathrm{VII'} \} + \sin\beta \cos\alpha \{ \mathrm{VIII'} \}] \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

Die Klammergrößen $\{\mathrm{I}\}, \ldots, \{\mathrm{I'}\}, \ldots$ sind bestimmte analytische Ausdrücke, die uns nicht weiter interessieren; ähnliche Formeln erhält man übrigens auch für G_p und G_s. α und β sind folgende Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{2\pi d \cos\chi_o}{T v_1}, \\ \beta &= \frac{2\pi d \cos\chi_e}{T v_2}. \end{aligned}\right\} \quad (46)$$

§ 4. Die allgemeine Diskussion des betrachteten Spezialfalles (einachsiger Kristall, Planparallelplatte parallel der optischen Achse desselben) ist in § 3 so weit geführt, daß man nunmehr leicht erkennt, welche Interferenzerscheinungen auftreten.

Um nämlich z. B. die Intensität J_r der reflektierten Strahlung, worauf wir uns beschränken können, zu finden, sind zunächst die Ausdrücke für R_p und R_s mit ihren konjugiert komplexen Werten zu multiplizieren, um R_p^2 und R_s^2 zu bilden. Dann ist weiter

$$J_r = R_p^2 + R_s^2,$$

und man sieht folgendes: J_r kann nur verschwinden, wenn in den komplexen Ausdrücken (44) und (45) für R_p und R_s sowohl die reellen als auch die imaginären Teile verschwinden. Dies tritt ein, wenn gleichzeitig

$$\left.\begin{aligned} \cos\alpha = \cos\beta &= +1 \\ \text{oder } \cos\alpha = \cos\beta &= -1 \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

ist.

Bei der isotropen Platte lautet die Bedingung des Verschwindens der reflektierten Intensität J_r einfach:

$$\cos\alpha = +1 \text{ (oder } \sin\alpha = 0). \tag{47a}$$

Im Gegensatz zur isotropen Platte findet also hier Auslöschung bei geeigneter Wahl des Einfallswinkels nicht für alle Strahlen statt, welche die gleiche Neigung gegen die Platte besitzen, sondern nur für eine diskrete Anzahl, nämlich die gemeinsamen Wurzeln der beiden Gleichungen

$$\cos\alpha = \cos\beta = +1,$$

wobei man sich in α und β die Größen

$$\frac{\cos\chi_o}{T v_1} \text{ und } \frac{\cos\chi_e}{T v_2}$$

nach dem Brechungsgesetz (17) als Funktionen von φ und ω ausgedrückt zu denken hat. Richtet man ein auf Unendlich gestelltes Fernrohr senkrecht gegen die reflektierende Kristallplatte, so werden alle diejenigen Strahlen, deren Einfallswinkel der Gleichung $\cos\alpha = +1$ genügen, bekanntlich in konzentrischen Kreisen in der Brennebene des Objektivs vereinigt: das ist die bekannte Interferenzerscheinung, die bei der isotropen Platte beobachtet wird. Hier aber werden diejenigen Strahlen, deren Einfallswinkel φ und deren Neigungswinkel ω zwischen Einfallsebene und optischer Achse der Gleichung $\cos\beta = +1$ genügen, in einer zweiten Kurvenschar vereinigt. Die Schnittpunkte beider Kurvenscharen sind die Orte

vollständiger Auslöschung. Um sie zu gewinnen, genügt es also, diese beiden Kurvenscharen zu betrachten.

Für die Kurvenschar $\cos\alpha = \pm 1$ liegen, wie bemerkt, genau dieselben Verhältnisse vor, wie bei der isotropen Platte, weil v_1, die Normalengeschwindigkeit der ordentlichen Strahlen, eine Konstante ist.

Wir betrachten daher zunächst die Interferenzkurven $\cos\beta = \pm 1$. Für sie muß sein:

$$\frac{2\,d\cos\chi_e}{T v_2} = n \;(n = 0, 1, 2, \ldots \infty),$$

oder, wenn man χ_e vermöge (17), wonach

$$\frac{\sin\varphi}{C} = \frac{\sin\chi_o}{v_2}$$

ist, durch $\sin\varphi$ ausdrückt:

$$\left(1 - \frac{v_2^2}{C^2}\sin^2\varphi\right) = \frac{n^2 T^2 v_2^2}{4\,d^2}. \tag{48}$$

Hierin ist nun

$$v_2^2 = c^2 + (a^2 - c^2)\cos^2 g, \tag{49}$$

wo g der Winkel zwischen der Wellennormalen und der optischen Achse ist[1]). Die Richtungskosinusse der Wellennormalen der außerordentlichen Welle sind $\sin\chi_e$, 0, $\cos\chi_e$, die der optischen Achse: $\cos\omega$, $\sin\omega$, 0. Demnach ist

$$\cos g = \sin\chi_e\cos\omega = \frac{v_2}{C}\sin\varphi\,.\cos\omega.$$

Also ist:

$$v_2^2 = c^2 + (a^2 - c^2)\frac{v_2^2}{C^2}\sin^2\varphi\cos^2\omega,$$

oder

$$v_2^2 = \frac{C^2 c^2}{C^2 - (a^2 - c^2)\sin^2\varphi\cos^2\omega}. \tag{50}$$

Setzt man dies in (48) ein, so folgt:

$$1 - \frac{c^2\,.\sin^2\varphi}{C^2 - (a^2 - c^2)\sin^2\varphi\cos^2\omega} = \frac{n^2 T^2}{4\,d^2}\cdot\frac{C^2 c^2}{C^2 - (a^2 - c^2)\sin^2\varphi\,.\cos^2\omega},$$

oder

$$\sin^2\varphi\,\{a^2\cos^2\omega + c^2\sin^2\omega\} = C^2\left\{1 - \frac{n^2 T^2 c^2}{4\,d^2}\right\} = A(n). \tag{51}$$

Um hieraus die Interferenzkurven $\cos\beta = \pm 1$ zu erhalten, orientieren wir in dem optischen Mittelpunkte des Objektivs eines gegen die Platte gerichteten Fernrohrs ein rechtwinkliges Koordinaten-

[1]) P. Drude, Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., S. 307 ff.

system, dessen ξ-Achse der optischen Achse des Kristalls parallel, dessen ζ-Achse senkrecht zur Platte und dessen η-Achse so gerichtet ist, daß ein rechtshändiges Koordinatensystem entsteht. Ein durch den Punkt $\xi = \eta = \zeta = 0$ hindurchgehender Strahl werde der Kürze halber im folgenden als „Hauptstrahl“ bezeichnet. In dem Schnittpunkte eines solchen Strahles mit der Brennebene werden alle ihm parallelen Strahlen, die also sämtlich dasselbe φ und ω haben, vereinigt. Die Hauptstrahlen aller parallelen Strahlenbüschel, die durch (51) definiert sind, liegen auf einer Schar von Kegeln, deren Gleichung wir in bekannter Weise erhalten, wenn wir in (51) setzen:

$$\sin^2\varphi = \frac{\xi^2+\eta^2}{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}; \quad \cos\omega = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2+\eta^2}}; \quad \sin\omega = \frac{\eta}{\sqrt{\xi^2+\eta^2}}. \tag{52}$$

So findet man als Gleichung der Kegelschar:

$$[a^2 - A(n)]\,\xi^2 + [(c^2 - A(n)]\,\eta^2 - A(n)\,\zeta^2 = 0. \tag{53}$$

Wir unterscheiden nun drei Spezialfälle.

1. Das Fernrohr stehe senkrecht zur Kristallplatte. Dann fällt die Fernrohrachse mit der ζ-Achse zusammen (Fig. 4), und es

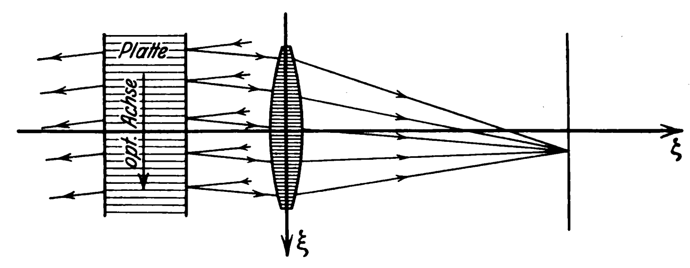


Fig. 4.

erscheint in der Brennebene demnach eine Schar von Kurven, die sich aus (53) ergibt, wenn wir dort $\zeta = \text{const} = f$ setzen, wenn f die Objektivbrennweite ist. Diese Gleichung kann man auf die Form bringen:

$$\frac{\xi^2}{\dfrac{A(n)f^2}{a^2 - A(n)}} + \frac{\eta^2}{\dfrac{A(n)f^2}{c^2 - A(n)}} = 1. \tag{54}$$

Hiernach darf $A(n)$ nicht negativ und nicht größer als c^2 sein; wenn $c > a$ ist, d. h. wenn ein sogenannter negativer Kristall vorliegt, wie es der Kalkspat ist, an dem nachher Beobachtungen mitgeteilt werden.

Ist

$$c^2 > A(n) > a^2,$$

d. h. liegt $A(n)$ zwischen c^2 und a^2, so ist (54) die Gleichung einer Hyperbelschar, bezogen auf die Hauptachsen als Koordinaten.

Ist dagegen $a^2 > A(n) > 0$, d. h. ist $A(n)$ kleiner als a^2 (und a fortiori kleiner als c^2), so stellt (54) eine Ellipsenschar dar.

Den Übergang bildet der Fall $A(n) = a^2$. Dafür degeneriert der durch (54) dargestellte Kegelschnitt in das reelle, der ξ-Achse parallele Geradenpaar

$$\eta = \pm \frac{af}{\sqrt{c^2 - a^2}}; \tag{55}$$

Für $A(n) = c^2$ haben wir das imaginäre Geradenpaar

$$\xi = \pm i \frac{cf}{\sqrt{c^2 - a^2}}, \tag{56}$$

und für $A(n) = 0$ endlich das konjugiert komplexe Geradenpaar

$$a^2 \xi^2 + c^2 \eta^2 = 0, \tag{57}$$

mit dem reellen Schnittpunkt $\xi = \eta = 0$.

Da (54) in dem Parameter $A(n)$ linear ist, können sich die einzelnen Kurven der Schar nicht schneiden.

Nach Definition (51) des Parameters $A(n)$ gehören zu dem physikalisch zulässigen Bereich von $A(n)$ folgende Intervalle der Ordnungszahl n:

Ist $c^2 \geqq A(n) \geqq a^2$, so gilt für n die Ungleichung

$$\frac{2d}{Tc}\sqrt{1 - a^2/C^2} \geqq n \geqq \frac{2d}{Tc}\sqrt{1 - c^2/C^2}; \tag{58}$$

ist dagegen $a^2 \geqq A(n) \geqq 0$, so haben wir für n

$$\frac{2d}{Tc}\sqrt{1 - a^2/C^2} \leqq n \leqq \frac{2d}{Tc}. \tag{59}$$

Im Falle $n = \frac{2d}{Tc}$ (d. h. $\frac{2d}{Tc}$ ganzzahlig) zieht sich der Interferenzring in einen Punkt zusammen, nämlich in den reellen Schnittpunkt des konjugiert komplexen Geradenpaares (57). Das Zentrum des Interferenzbildes ist dann dunkel, während es hell ist, wenn $\frac{2d}{Tc}$ nicht ganzzahlig ist. Man ersieht ferner, daß die Anzahl der Interferenzkurven mit wachsender Plattendicke zunimmt. Ebenso zeigt man leicht, daß die Ellipsenschar innerhalb des reellen Geradenpaares (55) liegen muß. Nach außen schließt sich daran die Hyperbelschar.

Beachtet man, daß, wie vorher bemerkt und wie nachher noch einmal gezeigt werden soll, die Interferenzkurven $\cos\alpha = \pm 1$, die



auch bei der isotropen Platte auftreten, eine Schar von konzentrischen Kreisen um den Objektivmittelpunkt darstellen, so erhält man etwa das Bild der Fig. 5.

Das Achsenverhältnis der Ellipsen ist

$$p_1 = \sqrt{\frac{a^2 - A(n)}{c^2 - A(n)}},$$

das der Hyperbeln

$$p_2 = \sqrt{\frac{c^2 - A(n)}{A(n) - a^2}}.$$

Durchläuft $A(n)$ das Intervall von 0 bis a^2, so nimmt p_1 von a/c monoton zu Null ab, während beim Durchlaufen des Intervalls von a^2 bis c^2 für die Hyperbeln p_2 von ∞ bis Null monoton abnimmt.

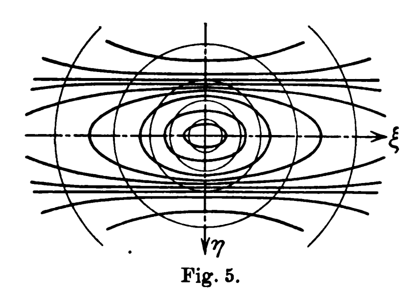


Fig. 5.

Für Kalkspat ist z. B.

$$\left.\begin{aligned} a &= 0{,}6030 \,.\, C \\ c &= 0{,}6727 \,.\, C \end{aligned}\right\} \text{ für die } D\text{-Linie.}$$

Es ist also für Kalkspat

$$0{,}8964 > p_1 > 0;$$

da das Zentrum der Kurvenschar im Brennpunkt der Objektivlinse liegt und für die Interferenzkurven der Nachbarschaft $A(n)$ ungefähr gleich Null ist, so ersieht man, daß bei senkrechter Stellung des Fernrohres die Ellipsen kaum von Kreisen unterschieden sind. D. h. sie unterscheiden sich wenig von den Interferenzkurven $\cos\alpha = \pm 1$, die ja Kreise darstellen. Um dieses bekannte Resultat auch aus unseren Formeln abzuleiten, führen wir in die Gleichung

$$\sin^2\varphi = \frac{C^2}{a^2}\left[\frac{n^2 T^2 a^2}{4\,d^2} - 1\right] \equiv B(n) \tag{60}$$

die Koordinaten ξ, η, ζ ein. Die Gleichung der Interferenzkegel lautet dann:

$$[1 - B(n)]\,(\xi^2 + \eta^2) - B(n)\,.\,\zeta^2 = 0, \tag{61}$$

und hieraus folgt mit $\zeta = f$:

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{B(n)\,.\,f^2}{1 - B(n)}. \tag{62}$$

Das sind in der Tat Kreise.

Bei senkrechter Beobachtung hat man also kaum Chance, die beiden Interferenzsysteme deutlich getrennt zu sehen, namentlich, da bekanntlich in diesem Falle die Interferenzstreifen nicht scharf, sondern verwaschen sind [1]). Dies ist auch wohl der Grund, weshalb es

[1]) Dies ließe sich aber vielleicht durch halbdurchlässige Versilberung der Kristallplatte erzielen, wodurch die Interferenzstreifen scharf werden.



Haidinger und allen seinen Nachfolgern gar nicht zum Bewußtsein gekommen ist, daß beim Glimmer zwei Interferenzsysteme auftreten müssen.

2. Die Fernrohrachse falle mit der optischen Achse des Kristalls zusammen. Dann erhalten wir die Gleichung der Interferenzkurven $\cos\beta = \pm 1$, wenn wir in (53) nunmehr $\xi = \text{const} = f$ setzen; wir erhalten:

$$[a^2 - A(n)]f^2 + [c^2 - A(n)]\eta^2 - A(n)\zeta^2 = 0. \tag{63}$$

Liegt, was wir immer annehmen wollen, ein negativer Kristall vor ($c > a$), so ist für den „Übergangsfall" $A(n) = a^2$ Gleichung (63) die des reellen Geradenpaares

$$\left[\sqrt{c^2 - a^2}\,\eta + a\zeta\right]\left[\sqrt{c^2 - a^2}\,\eta - a\zeta\right] = 0 \tag{64}$$

mit dem Schnittpunkt $\eta = \zeta = 0$.

Für $A(n) = c^2$ geht (63) über in das imaginäre Geradenpaar

$$\zeta = \pm \frac{if}{c}\sqrt{c^2 - a^2}.$$

Für die übrigen möglichen Werte von $A(n)$, nämlich $c^2 > A(n) > a^2$ bzw. $a^2 > A(n) > 0$ erhält man zwei Hyperbelscharen mit den gemeinsamen Asymptoten (64). Und zwar fällt für die Hyperbelschar $c^2 > A(n) > a^2$ die η-Achse, für die Hyperbelschar $a^2 > A(n) > 0$ die ζ-Achse mit der reellen Achse zusammen. Für den Winkel δ zwischen den Asymptoten und der η-Achse findet man aus der Gleichung (64) der Asymptoten leicht den Wert:

$$\delta = \operatorname{arc\,tang}\sqrt{\frac{c^2 - a^2}{a}} = \operatorname{arc\,tang}\sqrt{\frac{c^2}{a^2} - 1}; \tag{65}$$

δ hängt also nur von dem Verhältnis der Hauptlichtgeschwindigkeiten, nicht von der Ordnungszahl ab. Für Kalkspat beträgt der Winkel δ nach den oben angegebenen Daten $26^0\,19'$.

Zur Vervollständigung des Interferenzbildes betrachten wir auch (61) für den Fall $\xi = f$; für die Gestalt der Interferenzkurven $\cos\alpha = +1$ erhält man in diesem Falle

$$B(n)\zeta^2 - [1 - B(n)]\eta^2 = [1 - B(n)]f^2. \tag{66}$$

Das sind ebenfalls Hyperbeln, deren reelle Achse mit der ζ-Achse zusammenfällt. Für $B(n) = 1$ degeneriert (66) in die η-Achse. Diese Hyperbeln unterscheiden sich in der Nachbarschaft der η-Achse nur wenig von geraden Linien. Diese Stücke von Geraden beobachtet man in der Tat allein bei isotropen Platten bei fast streifender Exzidenz, d. h. wenn man so beobachtet wie beim Lummerschen Interferenzspektroskop. Man erhält also insgesamt das Bild der Fig. 6.

3. **Die Fernrohrachse falle, senkrecht zur optischen Achse des Kristalls, mit der η-Achse zusammen.** In diesem Falle haben wir in der Gleichung (53) für das Interferenzsystem $\cos\beta = \pm 1$ und in der Gleichung (60) für das System $\cos\alpha = \pm 1$ die Bedingungen $\eta = \text{const} = f$ einzuführen. Für das erstere System erhalten wir aus (53):

$$[a^2 - A(n)]\,\xi^2 - A(n)\,\zeta^2 + [c^2 - A(n)]\,f^2 = 0. \tag{67}$$

Wie immer, werde $c > a$ vorausgesetzt. Gleichung (67) ist für $A(n) = c^2$ diejenige eines imaginären Geradenpaares:

$$\left[i\sqrt{c^2 - a^2}\,\xi + c\,\zeta\right]\left[i\sqrt{c^2 - a^2}\,\xi - c\,\zeta\right] = 0$$

mit dem reellen Schnittpunkte $\xi = \zeta = 0$; für $c^2 > A(n) > a^2$ ist (67) eine Ellipsenschar:

$$\frac{\xi^2}{\dfrac{[c^2 - A(n)]\,f^2}{A(n) - a^2}} + \frac{\zeta^2}{\dfrac{[c^2 - A(n)]\,f^2}{A(n)}} = 1; \tag{68}$$

für $A(n) = a^2$ haben wir das reelle Geradenpaar

$$\zeta = \pm\,\frac{c^2 - a^2}{a^2}\,f^2, \tag{69}$$

und für $a^2 > A(n) > 0$ die Hyperbelschar:

$$-\frac{\xi^2}{\dfrac{[a^2 - A(n)]\,f^2}{a^2 - A(n)}} + \frac{\zeta^2}{\dfrac{[c^2 - A(n)]\,f^2}{A(n)}} = 1. \tag{70}$$

Dem Fall $A(n) = 0$ entspricht endlich ein imaginäres Geradenpaar. Man erkennt leicht, daß die Ellipsenschar (68) innerhalb des

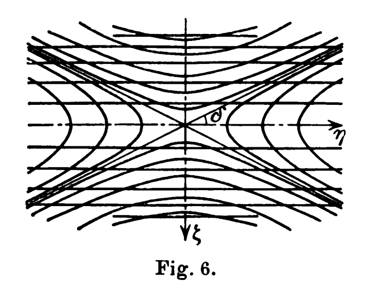


Fig. 6.

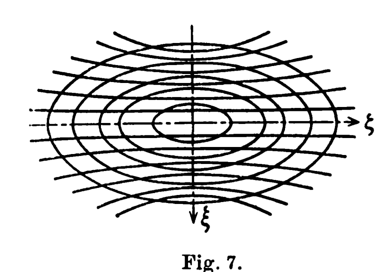


Fig. 7.

reellen Geradenpaares (69) liegt, woran sich nach außen die Hyperbelschar (70) anschließt.

Das Interferenzsystem $\cos\alpha = \pm 1$ liefert hier dieselben Kurven, wie im Falle 2, nämlich Hyperbeln, die sich wenig von Geraden

unterscheiden; insbesondere gehört die ζ-Achse der Schar an. Als Gesamtergebnis erhält man das Bild der Fig. 7.

Bemerkt man noch, daß im Falle eines positiven Kristalls ($a > c$) lediglich a und c ihre Rollen vertauschen, so ist damit die Diskussion der parallel der optischen Achse geschnittenen Platte als abgeschlossen zu betrachten.

§ 5. Wir schließen die Untersuchung des zweiten Falles daran, daß die optische Achse des Kristalls auf der Grenzoberfläche senkrecht steht, also mit der z-Achse unseres in § 2 eingeführten Koordinatensystems zusammenfällt. Da die optische Achse mit der elektrischen Symmetrieachse s_3 zusammenfällt, so fällt auch s_3 mit der z-Achse zusammen, und nach dem allgemeinen Schema (11), das die Lage der Koordinatenachsen gegen das System der elektrischen Symmetrieachsen angibt, folgt dann sofort:

$$p_3 = q_3 = 0, \quad r_3 = 1. \tag{71}$$

Für die a_{ik} ergeben sich damit nach (26) folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= a; & a_{12} &= a_{21} = 0, \\ a_{22} &= a; & a_{13} &= a_{31} = 0, \\ a_{33} &= c; & a_{23} &= a_{32} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Statt (32) erhält man hier für die in $\operatorname{tang}\psi$ biquadratische Gleichung:

$$[a + (a-h)^2 \operatorname{tang}^2\psi][a + (c-h)^2 \operatorname{tang}^2\psi] = 0$$

mit den Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{tang}\psi_1 &= +\sqrt{\frac{a}{h^2-c^2}}, & \operatorname{tang}\psi_3 &= -\operatorname{tang}\psi_1, \\ \operatorname{tang}\psi_2 &= +\sqrt{\frac{a}{h^2-a^2}}, & \operatorname{tang}\psi_4 &= -\operatorname{tang}\psi_2. \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Eine aus dem Medium I auf die Grenzfläche auffallende Welle spaltet sich im Kristall also im allgemeinen wieder in zwei Wellen auf, da die negativen Wurzeln von (73) wieder keine physikalische Bedeutung besitzen.

Den magnetischen Vektor aller auftretenden Wellen zerlegen wir in zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsebene, die wir durch die Indizes p und s unterscheiden. Im übrigen sollen die Amplituden mit denselben Buchstaben bezeichnet werden wie vorhin. Man erhält folgende Grenzbedingungen, wobei als neue Abkürzung noch

$$\gamma = \frac{2\pi i d \cos\varphi}{C\,T}$$

eingeführt worden ist:

$$\left.\begin{aligned}
&(E_p - R_p)\cos\varphi = (D_{po} - D_{por})\cos\chi_o + (D_{pe} - D_{per})\cos\chi_e,\\
&E_s + R_s = D_{so} + D_{sor} + D_{se} + D_{ser},\\
&(E_p + R_p)\sin\varphi = (D_{po} + D_{por})\sin\chi_o + (D_{pe} + D_{per})\sin\chi_e,\\
&(D_{po}\, e^{-i\alpha} - D_{por}\, e^{+i\alpha})\cos\chi_o + (D_{pe}\, e^{-i\beta} - D_{per}\, e^{+i\beta})\cos\chi_e\\
&\qquad = G_p \cos\varphi\, e^{-i\gamma},\\
&D_{so}\, e^{-i\alpha} + D_{sor}\, e^{+i\alpha} + D_{se}\, e^{-i\beta} + D_{ser}\,.\,e^{+i\beta} = G_s\,.\,e^{-i\gamma},\\
&(D_{po}\, e^{-i\alpha} + D_{por}\,.\,e^{+i\alpha})\sin\chi_o + (D_{pe}\, e^{-i\beta} + D_{per}\,.\,e^{+i\beta})\sin\chi_e\\
&\qquad = G_p \sin\varphi\, e^{-i\gamma},\\
&\frac{a}{C}\cos\varphi\,(E_s - R_s) = \frac{a}{v_1}\cos\chi_o\,(D_{so} - D_{sor}) + \frac{a}{v_2}\cos\chi_e\,(D_{se} - D_{ser}),\\
&\frac{a}{v_1}\cos\chi_o\,(D_{so}\, e^{-i\alpha} - D_{sor}\, e^{+i\alpha}) + \frac{a}{v_2}\cos\chi_e\,(D_{se}\, e^{-i\beta} - D_{ser}\,.\,e^{+i\beta})\\
&\qquad = \frac{a}{C}\cos\varphi\, G_s\,.\,e^{-i\gamma}.
\end{aligned}\right\}\quad(74)$$

In diesen Gleichungen sind die Verhältnisse

$$\frac{D_{po}}{D_{so}},\quad \frac{D_{por}}{D_{sor}},\quad \frac{D_{pe}}{D_{se}},\quad \frac{D_{per}}{D_{ser}},$$

d. h. die Polarisationsazimute der betreffenden Wellen, gemäß (35) und (36) bekannt, wenn der Einfallswinkel und die Hauptlichtgeschwindigkeiten gegeben sind. Wir können nun aber das System (74) dadurch wesentlich vereinfachen, daß wir die einfallende Welle für jeden Einfallswinkel derartig polarisieren können (sogenannte „uniradiale Azimute“), daß im Kristall entweder nur ordentliche oder nur außerordentliche Wellen auftreten. Dies ist hier möglich, weil die ordentlichen und außerordentlichen Wellen an der unteren Grenzfläche des Kristalls nicht wieder in je eine ordentliche und außerordentliche Welle aufgespalten werden. Seinen mathematischen Grund hat dies darin, daß hier stets $a_{12} = 0$ ist, während nach Gleichung (29) dies im ersten Falle nur dann zutrifft, wenn $\omega = 0$ oder $\omega = \pi/2$ ist.

Wählen wir nun also das Polarisationsazimut der einfallenden Wellen, das durch das Verhältnis E_p/E_s bestimmt ist, so, daß etwa nur ordentliche Wellen im Kristall entstehen, und unterscheiden wir diese Amplituden von denen in (74) durch einen horizontalen Strich, so erhalten wir das einfachere System von Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{aligned}
&(\overline{E}_p - \overline{R}_p)\cos\varphi = (\overline{D}_{p\,o} - \overline{D}_{p\,o\,r})\cos\chi_o, \\
&\overline{E}_s + \overline{R}_s = \overline{D}_{s\,o} + \overline{D}_{s\,o\,r}, \\
&(\overline{E}_p + \overline{R}_p)\sin\varphi = (\overline{D}_{p\,o} + \overline{D}_{p\,o\,r})\sin\chi_o, \\
&(\overline{D}_{p\,o}\,e^{-ia} - \overline{D}_{p\,o\,r}\,e^{+ia})\cos\chi_o = \overline{G}_p\,.\cos\varphi\,.\,e^{-i\gamma}, \\
&\overline{D}_{s\,o}\,e^{-ia} + \overline{D}_{s\,o\,r}\,e^{+ia} = \overline{G}_s\,.\,e^{-i\gamma}, \\
&(D_{p\,o}\,e^{-ia} + D_{p\,o\,r}\,e^{+ia})\sin\chi_o = \overline{G}_p\sin\varphi\,e^{-i\gamma}, \\
&\frac{a}{C}\cos\varphi\,(\overline{E}_s - \overline{R}_s) = \frac{a}{v_1}\cos\chi_o\,(\overline{D}_{s\,o} - \overline{D}_{s\,o\,\nu}), \\
&\frac{a}{v_1}\cos\chi_o\,(\overline{D}_{s\,o}\,e^{-ia} - \overline{D}_{s\,o\,r}\,e^{+ia}) = \frac{a}{C}\cos\varphi\,\overline{G}_s\,e^{-i\gamma},
\end{aligned}\right\} \quad (75)$$

das aus (74) dadurch hervorgeht, daß die Amplituden aller außerordentlichen Wellen gleich Null gesetzt werden. Hier kann man auch die vollständige Lösung wegen der größeren Einfachheit des Systems hinschreiben; man erhält unter Beschränkung auf die reflektierte Intensität:

$$R_p = \overline{E}_p \frac{(\sin^2\chi_o - \sin^2\varphi)(e^{+ia} - e^{-ia})}{2\sin\varphi\cos\varphi\sin\chi_o\cos\chi_o(e^{+ia} + e^{-ia}) + (\sin^2\chi_o + \sin^2\varphi - 2\sin^2\varphi\sin^2\chi_o)(e^{+ia} - e^{-ia})}$$

$$R_s = \overline{E}_s \frac{\left(\frac{a^2}{v_1{}^2}\cos\chi_o - \frac{a^2}{C^2}\cos^2\varphi\right)(e^{+ia} - e^{-ia})}{\frac{-2a^2}{Cv_1}\cos\varphi\cos\chi_o(e^{+ia} + e^{-ia}) - \left(\frac{a^2}{v_1{}^2}\cos\chi_o + \frac{a^2}{C^2}\cos^2\varphi\right)(e^{+ia} - e^{-ia})}.$$

(Ähnlich für $\overline{G}_p$ und $\overline{G}_s$.)

Durch Multiplikation mit dem konjugiert komplexen Wert erhält man so für die Intensität $\overline{J}_r$ des reflektierten Lichtes:

$$\left.\begin{aligned}
\overline{J}_r = \overline{E}_p{}^2 &\frac{4(\sin^2\chi_o - \sin^2\varphi)^2\sin^2\alpha}{16\sin^2\varphi\cos^2\varphi\sin^2\chi_o\cos^2\chi_o\,.\cos^2\alpha + 4(\sin^2\chi_o + \sin^2\varphi - 2\sin^2\varphi\sin^2\chi_o)\,.\sin^2\alpha} \\
+ \overline{E}_s{}^2\,. &\frac{4\left(\frac{a^2}{v_1{}^2}\cos^2\chi_o - \frac{a^2}{C^2}\cos^2\varphi\right)\sin^2\alpha}{16\,\frac{a^4}{C^2 v_1{}^2}\cos^2\varphi\cos^2\chi_o\,.\cos^2\alpha + 4\left(\frac{a^2}{v_1{}^2}\cos^2\chi_o + \frac{a^2}{C^2}\cos^2\varphi\right)\cdot\sin^2\alpha}.
\end{aligned}\right\} \quad (76)$$

Entsprechend erhalten wir für den Fall eines solchen Polarisationsazimuts der einfallenden Welle, daß nur die außerordentlichen Wellen im Kristall entstehen, die Intensität $\overline{J}_r$ des reflektierten Lichtes einfach dadurch, daß man in (76) α durch β und χ_o durch χ_e ersetzt.

Bei beliebigem Polarisationsazimut der einfallenden Welle kann man diese stets in zwei Komponenten zerlegen, die den beiden uniradialen Azimuten entsprechen. Auslöschung tritt im reflektierten

Lichte für die eine Komponente ein für $\sin \alpha = 0$, für die andere bei $\sin \beta = 0$.

Man erhält daher im allgemeinen zwei sich überlagernde Interferenzsysteme. Da v_1 konstant ist, stellt die Gleichung $\sin \alpha = 0$ bei senkrechter Stellung des Fernrohrs gegen die Platte eine Kreisschar dar.

Nach Gleichung (49) ist

$$v_2^2 = c^2 + (a^2 - c^2) \cos^2 g,$$

wo g der Winkel zwischen der Wellennormale und der optischen Achse ist. Die Richtungskosinusse der ersteren sind $\sin \chi_e$, 0, $\cos \chi_e$, die der letzteren hier 0, 0, 1, und folglich ist $\cos g = \cos \chi_e$; mithin ist

$$v_2^2 = c^2 + (a^2 - c^2) \cos^2 \chi_e.$$

Für festes φ, also auch für festes χ_e, ist daher auch v_2 eine Konstante. Daher stellen auch die Kurven $\sin \beta = 0$ eine Kreisschar dar.

Vollständige Auslöschung im reflektierten Lichte kann daher nur dann eintreten, wenn Plattendicke, Wellenlänge des Lichtes und Einfallswinkel so gewählt sind, daß eine Kurve der Schar $\sin \alpha = 0$ mit einer Kurve der Schar $\sin \beta = 0$ zusammenfällt. Hingegen läßt sich durch geeignete Polarisation des einfallenden Lichtes stets erreichen, daß für eine bestimmte Interferenzkurve $\sin \alpha = 0$ mit dem zugehörigen Einfallswinkel φ nur die ordentliche Welle zur Entstehung gelangt, also völlige Dunkelheit eintritt, ohne daß es indessen gelingt, das ganze Kurvensystem zum Verschwinden zu bringen. Denn nach (75) hängt das durch das Verhältnis $\frac{\bar{E}_p}{\bar{E}_s}$ definierte uniradiale Azimut vom Einfallswinkel ab, der für die einzelnen Individuen der Schar verschieden ist. Entsprechendes gilt auch für die außerordentlichen Wellen.

Bevor wir die theoretische Behandlung des Problems abschließen, soll noch eine Bemerkung über die Verhältnisse im durchgehenden Lichte Platz finden. Hier erübrigt sich eine genauere Untersuchung, da man aus sehr allgemeinen Überlegungen schon von der isotropen Platte her weiß, daß die Interferenzerscheinung im durchgehenden Lichte komplementär zu der des reflektierten ist, wenn das Licht so auf die Platte fällt, wie es hier bei der theoretischen Untersuchung vorausgesetzt wurde. Bei der experimentellen Untersuchung liegen die Verhältnisse ein wenig anders, insofern man aus technischen Gründen nach Gehrcke ein rechtwinkliges Prisma auf die Platte kittet oder ihren Rand unter einem Winkel von 45° anschleift. Das hat, wie bekannt, zur Folge, daß die Interferenz-

erscheinung im durchgehenden Lichte identisch mit der im reflektierten wird.

§ 6. Zur experimentellen Prüfung der Theorie eignet sich am besten ein einachsiger Kristall mit großer Doppelbrechung. Es kam also vor allen Dingen Kalkspat in Betracht, und zwar erschien eine Platte von etwa 4 mm Dicke parallel der optischen Achse als geeignet, um die wichtigsten Ergebnisse zu prüfen. Auf eine Platte senkrecht zur optischen Achse wurde verzichtet [1]), einmal weil die Interferenzerscheinung weniger interessant und mannigfaltig ist, anderseits auch wegen der großen Kosten. Zunächst stellten sich der Beschaffung der Planparallelplatte aus Kalkspat parallel zur optischen Achse unerwartete Schwierigkeiten entgegen, weil die namhaftesten optischen Firmen die Herstellung als zu schwierig ablehnten. Schließlich gelang es uns, durch Vermittlung der optischen Werke E. Leitz-Wetzlar, die Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg für die Angelegenheit zu interessieren und wir erhielten dann in der Folge von der genannten Firma in der Tat eine tadellos planparallel geschliffene Kalkspatplatte, mit der wir die beabsichtigten Versuche mit vollem Umfange durchführen konnten. Wir möchten daher der Firma Steeg & Reuter auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen. Die Platte selbst, die einen sehr hohen Wert repräsentiert, ist ein Geschenk der Firma E. Leitz an das Physikalische Institut der Universität Marburg; wir sind dem Inhaber der Firma, Herrn Dr. phil. h. c. E. Leitz, sowie ihrem wissenschaftlichen Mitarbeiter, Herrn Dr. Berek, zu herzlichstem Danke für die Förderung unserer Arbeit verpflichtet.

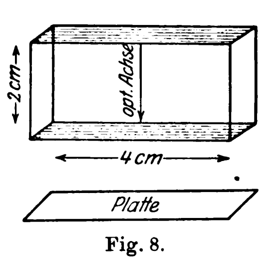


Fig. 8.

Die Platte selbst hatte eine Dicke von 3,9948 mm; die eine Kante hatte eine Länge von 2 cm, die andere war 4 cm lang. Die optische Achse lag nahezu parallel der kurzen Kante (Fig. 8). Die kleinen Seitenflächen waren nach Gehrcke unter 45° angeschliffen, die langen Kanten waren mattiert.

Wir bedienten uns folgender Versuchsanordnung: Je eine kleine und große Seitenfläche der Platte wurde mit chinesischer Tusche geschwärzt; die Platte wurde dann senkrecht auf einem Kork montiert, der gleichfalls geschwärzt war. Der Kork stand auf dem Prismentischchen eines Spektrometers, dessen Kollimator und Fernrohr entfernt worden waren. Als Lichtquelle diente eine Heraeussche Quarz-

---

[1]) Vgl. indessen Zusatz bei der Korrektur auf S. 282.

quecksilberlampe, deren Licht unzerlegt auf eine der beiden nicht geschwärzten Seitenflächen der Platte fiel, nachdem es eine spaltförmige Blende passiert hatte. Die aus der Platte austretenden Strahlenbüschel, sowohl die reflektierten als die hindurchgegangenen, gelangten durch einen unmittelbar hinter der Platte aufgestellten Spalt in ein Fernrohr bzw. einen photographischen Apparat, die beide auf Unendlich eingestellt waren. Nach Bedarf wurde ein Nicolsches Prisma entweder vor der ersten Blende als Polarisator oder hinter der zweiten Blende als Analysator eingeschaltet. Beobachtet wurde in den drei Stellungen des Fernrohres bzw. photographischen Apparates, die in § 4 diskutiert sind.

1. Fernrohrachse senkrecht zur Plattenebene gerichtet. Es waren in diesem Falle nur Kreise wahrnehmbar. Dies liegt daran, daß bei dieser Art der Beobachtung die Interferenzstreifen sehr verwaschen und breit sind; außerdem besitzen die theoretisch neben den Kreisen zu erwartenden Ellipsen in der Nähe des Zentrums ein Achsenverhältnis von etwa 0,9, sind also von Kreisen nur wenig unterschieden. Vielleicht wäre bei Verwendung monochromatischen Lichtes die Ellipsenschar zu beobachten gewesen, wenn ein Fernrohr mit hinreichend großem Gesichtsfelde zur Verfügung gestanden hätte. So waren nur zwei bis drei Streifen zu sehen, die aus der Überlagerung beider Systeme hervorgingen. Auch bei Einschaltung eines Nicols waren die beiden Systeme nicht zu trennen. Man hätte freilich daran denken können, durch halbdurchlässige Versilberung — nach Art des Perot-Fabryschen Interferenzapparates — die Streifen scharf zu machen. Aber einmal wollten wir mit der kostbaren Platte keine gewagten Experimente machen, anderseits zeigte eine Glimmerplatte, deren Versilberung auf chemischem Wege nach einiger Mühe gelang, kein befriedigendes Ergebnis; die Streifen waren auch dann einfach Kreise.

Schließlich wurde auch nach der Anordnung von Lummer[1]) mit einem Augenspiegel beobachtet und die Interferenzringe direkt mit bloßem Auge beobachtet; in diesem Falle sah man sehr viele Ringe, und es machte allerdings den Eindruck, als ob zwei Systeme vorhanden wären, von denen das eine nichtkreisförmige Gestalt hätte. Doch war die Beobachtung nicht sicher. Unter diesen Umständen haben wir darauf verzichtet, mit dieser Anordnung des Fernrohres weitere Versuche zu machen.

---

[1]) Vgl. z. B. Müller-Pouillet, 10. Aufl., Bd. II (Optik), S. 732.



2. Fernrohrachse in Richtung der optischen Achse; streifende Beobachtung im reflektierten und durchgelassenen Lichte. Der Kristall war mit horizontal gerichteter Achse auf dem Kork aufgestellt und wendete der Hg-Lampe die eine ungeschwärzte mattierte Langseite zu. Vor die Platte wurde ein Nicol gestellt; das Fernrohr umfaßte sowohl die reflektierten als auch die durchgegangenen Strahlenbüschel, die fast streifend aus der Platte austraten. Die Interferenzerscheinung war vollkommen symmetrisch, weil das Licht nicht, wie in der Theorie der Einfachheit halber vorausgesetzt, auf eine der beiden parallelen Grenzflächen des Kristalles fiel, sondern auf die mattierte Kante, die ja senkrecht zu

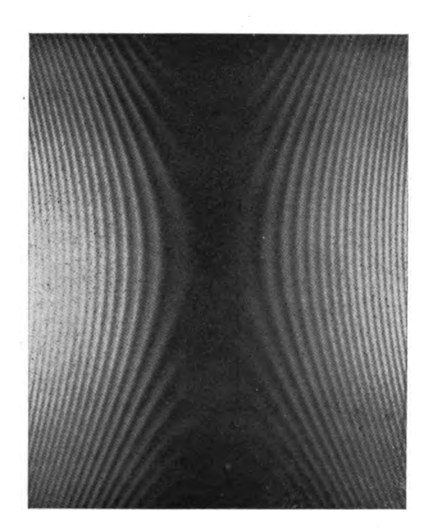


Fig. 9.

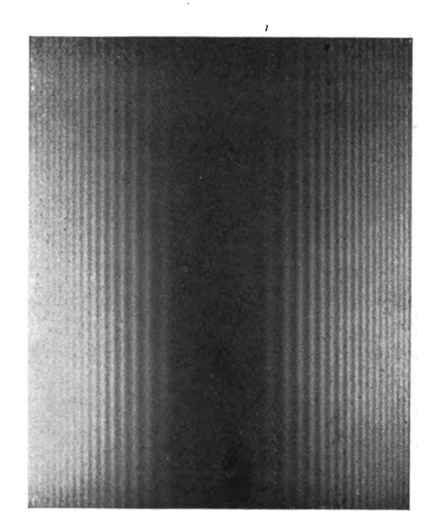


Fig. 10.

diesen Flächen steht. Unter diesen Umständen muß, wie leicht ersichtlich, die Mattierung so wirken, wie das Gehrckesche Prisma bzw. das Abschleifen unter 45°.

Ohne Anwendung eines Nicols traten nun in der Tat die beiden nach der Theorie zu erwartenden Interferenzsysteme mit großer Klarheit und Schönheit hervor. Durch Einschalten des Nicols konnte man entweder die Erscheinung erhalten, die durch Interferenz der außerordentlichen Strahlen entsteht, nämlich das doppelte Hyperbelsystem mit gemeinsamen Asymptotenrichtungen und dem charakteristischen Asymptotenwinkel δ (Fig. 9); eine Messung des Winkels δ auf einer photographischen Platte ergab in guter Übereinstimmung mit der Theorie den Wert von 26°. Oder aber

man erhielt durch Drehen des Nicols um 90° gegen seine bisherige Stellung das Interferenzsystem der ordentlichen Strahlen allein: es sind Stücke von Hyperbeln, die aber von Geraden kaum zu unterscheiden sind (Fig. 10). Dies System ist bekannt von dem gewöhnlichen Interferenzspektroskop her. Dreht man den Nicol um 45°, so erhält man natürlich wieder beide Systeme zusammen (Fig. 11). Man erkennt auf der Photographie deutlich das Durchschneiden der beiden Systeme. Übrigens erkennt man auf der Fig. 11 noch ein drittes Streifensystem (anscheinend Ellipsen); das ist eine Art Moiréwirkung wie sie entsteht, wenn zwei Raster übereinanderliegen.

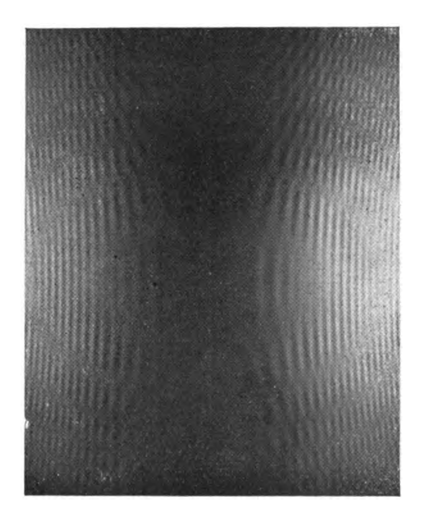


Fig. 11.

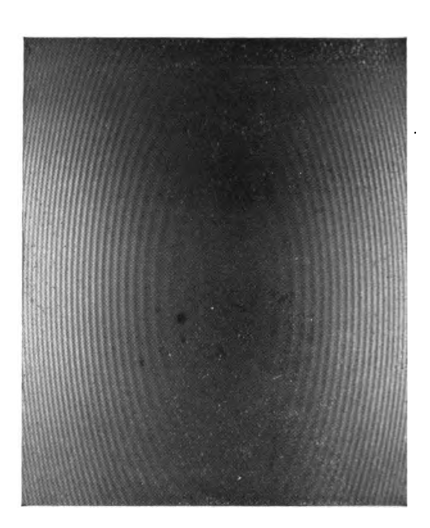


Fig. 12.

Eine derartige Moiréwirkung beobachtet man übrigens auch bei etwas dickeren Glimmerplatten; sie ist das sichere Zeichen dafür, daß hier zwei Systeme einander durchschneiden.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die Theorie in diesem Falle vollkommen bestätigt wurde.

3. Fernrohr senkrecht zur optischen Achse; streifende Beobachtung im reflektierten und durchgehenden Lichte. Die Platte wird mit vertikaler Achse auf dem Kork montiert; das Licht fiel auf die ungeschwärzte unter 45° angeschliffene Fläche; das Gesichtsfeld des Fernrohres umfaßte, wie vorhin, sowohl die reflektierten, als die durchgehenden Strahlenbüschel, die streifend aus der Platte austreten. In beiden Büscheln ist die Interferenzerscheinung völlig symmetrisch. In diesem Falle erwies es sich als unnötig, ein

Nicol einzuschalten, um nur je eines der beiden Interferenzsysteme zu erhalten. Es genügten dazu kleine Drehungen der Platte um die Vertikale, so daß das Hg-Licht unter etwas anderem Winkel auf die angeschliffene Fläche traf. Dadurch war es möglich, entweder den ordentlichen oder den außerordentlichen Strahlen ein starkes Übergewicht zu geben, so daß man praktisch nur ein System erhielt. In einer Mittelstellung waren beide Systeme gleich stark ausgebildet. Natürlich konnte man das auch durch ein Nicol erzielen, aber auf Kosten der Intensität.

Das System der ordentlichen Strahlen ist dasselbe, wie im Falle 2. Fig. 12 zeigt die Ellipsenschar, die durch die außerordentlichen Strahlen erzeugt wird; das reelle, nach außen an sie anschließende Geradenpaar ist in der Figur nicht mehr zu erkennen, ebensowenig wie die Hyperbelschar, die sich noch weiter nach außen anschließt. Doch kann man sich durch Drehen des Fernrohres aus seiner symmetrischen Stellung heraus nach außen überzeugen, daß die Ellipsen schließlich in Hyperbeln übergehen. Fig. 13 zeigt beide Systeme zusammen mit einer durch ihr Schneiden erzeugten Moiréwirkung.

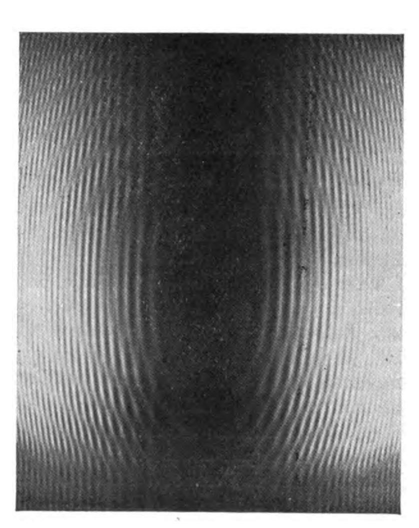


Fig. 13.

Auch in diesem Falle findet also die Theorie ihre vollkommene Bestätigung.

§ 7. Nach Abschluß dieser Beobachtungen, die die Theorie an einem einachsigen Kristalle vollkommen bestätigten, haben wir noch einmal die Untersuchungen am Glimmer aufgenommen, von denen wir ausgegangen waren. Freilich können wir, da wir nur über Glimmerblättchen von der Stärke von 0,04 mm verfügten, nur über ganz vorläufige Versuche berichten, die indessen doch vielleicht Interesse besitzen, da sie leicht anzustellen sind und eine bequeme Demonstrationsmethode dafür bilden, daß in der Tat an anisotropen Planparallelplatten zwei Interferenzsysteme vorhanden sind[1]). Da

[1]) Bemerkenswert ist, daß z. B. die Firma Hilger in London in ihren Katalogen Planparallelplatten aus Quarz anbietet, zur Auflösung feinster Spektrallinien im Ultraviolett. Diese Tatsache zeigt vielleicht am besten, daß bisher niemand daran gedacht zu haben scheint, daß ein zweites Interferenzsystem



eine Kalkspatplatte heute einen hohen Wert besitzt und manches Institut nicht in der Lage sein dürfte, eine solche anzuschaffen, sind die jetzt zu beschreibenden Versuche vielleicht auch aus diesem Gesichtspunkte manchem Fachgenossen nicht unwillkommen.

Die Versuchsanordnung ist folgende (Fig. 14). Das Licht einer Quecksilberlampe[1]) passiert zunächst einen Schirm *Sch*, zur Abhaltung

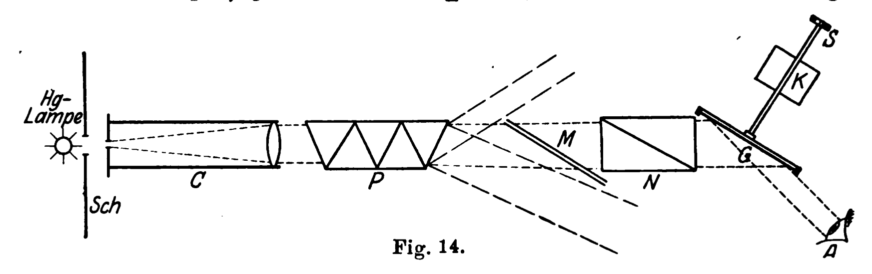


Fig. 14.

überflüssigen Lichtes, tritt dann in das Kollimatorrohr *C* eines Spektroskops ein, dessen Spalt möglichst breit gewählt oder auch einfach

---

auftreten muß. Und ferner sollte man erwarten, daß die Resultate mit solchen Platten erheblich durch dieses zweite, nicht erkannte System gefälscht sein können. — Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen habe ich durch die Freundlichkeit der Firma Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. Höhe eine senkrecht zur Achse geschliffene planparallele Quarzplatte von etwa 4 mm Dicke erhalten. Nachdem ich ein Gehrcke-Prisma aufgekittet hatte, habe ich damit die Interferenzen der grünen Hg-Linie untersucht. Daß in der Tat ein doppeltes — sich in diesem Falle nicht schneidendes — Streifensystem auftrat, das von der Doppelbrechung im Quarz herrührt, konnte daran erkannt werden, daß die Interferenzstreifen periodisch auftraten und verschwanden. Ein Analogon zu dem bekannten Versuche Fizeaus, nur daß dort die Periodizität durch das Vorhandensein zweier verschiedener Wellen, hier dagegen durch die Differenz der Brechungsindizes für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl herrührt. Durch Einschieben eines Nicols in geeigneter Stellung (Hauptschnitt vertikal oder horizontal) konnte man ein Streifensystem beseitigen. Dann verschwand die Periodizität, und insbesondere waren die Streifen auch an den Stellen deutlich sichtbar, wo sie es vorher nicht gewesen waren. War der Hauptschnitt des Nicols unter 45° gegen die Horizontale orientiert, so wirkten beide Systeme mit, und die Periodizität trat wieder auf. — Diese Beobachtungen bestätigen einerseits die Theorie, anderseits haben sie mich auch in der eben dargelegten Auffassung bestärkt, daß die mit Quarzplatten als Lummerplatten im Ultravioletten bisher etwa gewonnenen Ergebnisse kein Vertrauen verdienen. — Nebenbei sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß auch die zirkulare Doppelbrechung des Quarzes ihren Einfluß auf das Interferenzphänomen haben muß; doch ist dieser wegen der außerordentlich kleinen Differenz der Brechungsindizes für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht von einer kleineren Größenordnung als der hier untersuchte Effekt. Immerhin würde eine theoretische Untersuchung wohl lohnend sein. Sch.

[1]) Erwähnt sei, daß das sogenannte „Punktlämpchen" von Heraeus keine Interferenzen an Planparallelplatten gibt, weil die Linien zu stark verbreitert sind und ein starkes kontinuierliches Spektrum überlagert ist.

entfernt wird; das Fernrohr des Spektroskops wird abgenommen. Der Strahl durchsetzt dann ein Geradsichtprisma *P* und wird spektral zerlegt. In hinreichender Entfernung verlaufen die der gelben, grünen, blauen Hg-Linie entsprechenden Büschel so weit getrennt, daß man auf einer schräg gestellten Mattscheibe *M* lediglich die grünen Strahlen auffangen kann. Dahinter folgt nach Bedarf ein Nicol *N*, dann fallen die Strahlen auf die sehr schräg gestellte Glimmerplatte *G* (in der Figur ist der Deutlichkeit halber der Einfallswinkel kleiner angenommen) und gelangen von da in das Auge *A* des Beobachters. Man tut gut, hier im reflektierten Lichte zu beobachten, da die Erscheinung dann deutlicher ist. Die Glimmerplatte ist an drei Ecken ganz lose in einen Halter eingesetzt, der sich in einem durchbohrten Holzklotz *K* mittels des Kopfes *S* drehen läßt, so daß dabei die Glimmerplatte sich in ihrer Ebene dreht. Diese war bei unserer Anordnung vertikal.

Entfernt man zunächst das Nicolsche Prisma, so erblickt man bei sehr schräger Aufsicht etwa vier bis fünf dunkle Interferenzstreifen, die fast geradlinig und vertikal verlaufen, ganz ähnlich denen, die in Fig. 10 abgebildet sind, nur infolge der Dünne der Platte sehr viel weiter auseinander. Dazwischen, deutlich stärker gekrümmt, ein zweites System von Streifen; bei geeigneter Stellung des Glimmers erhält man so etwa das Bild der Fig. 1. Durch Einschieben des Nicols und geeignetes Drehen kann man jedes einzelne der beiden Systeme zum Verschwinden bringen. Ohne genauere theoretische Untersuchung läßt sich über den genauen Charakter der Interferenzkurven nichts aussagen; wir beabsichtigen, auf diese Frage zurückzukommen.

I
II
III
IV

Fig. 15.

Dreht man nun den Glimmer in seiner Ebene, so erhält man — aber natürlich nacheinander — ein solches doppeltes Interferenzsystem, wie es in Fig. 15 anzudeuten versucht ist. Diese Figur ist so aufzufassen, daß man bei geeigneter Stellung des Glimmerblättchens, die durch Drehen leicht zu finden ist, den oberen Teil I der Fig. 15 erblickt; dieser ist identisch mit Fig. 1. Dreht man den Glimmer in seiner Ebene um 90°, so erhält man den Teil II, der dadurch charakterisiert ist, daß das eine Streifensystem nunmehr eine Krümmung nach der anderen Seite bekommen hat; nach Drehung um 180° erhält man die Partie III, die mit I, und durch Drehung um 270° die Partie IV, die mit II identisch ist. Dann wiederholt sich dasselbe.

Diese Erscheinung, die zunächst unerwartet und paradox erscheint, läßt sich doch leicht in Zusammenhang bringen mit den Beobachtungen an der parallel zur optischen Achse geschnittenen Kalkspatplatte. Wenn diese in ihrer Ebene gedreht wird, so erhält man außer dem praktisch geradlinigen System, das immer auftritt, zweimal das Ellipsensystem der Fig. 12 (nämlich wenn die Richtung der optischen Achse mit der des einfallenden Lichtes einen rechten Winkel bildet) und zweimal das Hyperbelsystem der Fig. 9 (nämlich wenn beide Richtungen zusammenfallen). D. h. also, wenn man die Kalkspatplatte kontinuierlich in ihrer Ebene drehte (was bei unserer Platte aus technischen Gründen nicht angängig war), so würde die Krümmung des von den außerordentlichen Strahlen herrührenden Interferenzsystems bei Drehung um je 90° ihr Vorzeichen wechseln. Mit dem analogen Falle haben wir es hier beim zweiachsigen Glimmer zu tun. Die Ebene des Glimmerblättchens steht senkrecht auf der Ebene der optischen Achsen, d. h. die zweite Mittellinie liegt in der Ebene des Spaltungsblättchens. Von ihrer Richtung relativ zum einfallenden Lichtstrahl hängt es ab, ob man die Partien I und III oder II und IV der Fig. 15 erhält.

Um die Verhältnisse vollständig aufzuklären, muß erst die Theorie für einen zweiachsigen Kristall durchgeführt werden.

Wir sind Herrn Prof. Weigel, dem Direktor des hiesigen mineralogischen Instituts, für vielfachen Rat zu aufrichtigem Danke verbunden; desgleichen Herrn Dr. R. Weyrich, der uns sowohl bei der Ausführung der Theorie als auch der Versuche in hingebender Weise unterstützt hat.

Marburg, Physikal. Inst. d. Universität, im Dezember 1922.

Untersuchungen an Radiometern I[1]).

Über ein Kompensationsradiometer.

Von **Walther Gerlach** und **H. Albach** in Frankfurt a. M.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1923.)

Es ist bekanntlich noch nicht gelungen, eine vollständige Theorie des normalen Radiometers aufzustellen. Das Interesse am Radiometereffekt ist neuerdings wieder lebendig geworden, als gezeigt wurde, daß die sogenannte „Photophorese" Ehrenhafts jedenfalls auf einen Radiometereffekt an ultramikroskopischen Teilchen zurückführbar ist. Die ersten dahingehenden Versuche wurden von W. Gerlach und W. Westphal[2]) ausgeführt; sie zeigten die Existenz eines negativen Radiometereffekts, d. h. einer Bewegung eines bestrahlten Flügels gegen das Licht. W. Gerlach[3]) zeigte später für einen Spezialfall einen optischen Grund für das Auftreten eines solchen Effekts. Jedoch war mit diesem, wie betont, der allgemeine negative Effekt von Gerlach und Westphal nicht erklärt; auch ein theoretischer Versuch Westphals[4]) ist gescheitert. Westphal hat darauf seinerseits das normale Radiometer eingehend experimentell untersucht und theoretisch schwer faßbare Ergebnisse sichergestellt. Ein weiterer Versuch zu einer Radiometertheorie von Ed. Einstein wurde für sehr spezialisierte Fälle nur durchgeführt; er enthält insbesondere nicht die interessante Druckabhängigkeit der radiometrischen Kraft. Es schien deshalb erforderlich, das Radiometerproblem von anderen Gesichtspunkten aus neu zu behandeln. Eine kurze Notiz hierüber trug der eine von uns kürzlich in der Sitzung des Gauvereins der Physikalischen Gesellschaft zu Marburg vor; eine Veröffentlichung weiterer Versuche soll baldmöglichst erfolgen.

Prinzip des Kompensationsradiometers. Die vorliegende Notiz behandelt die Frage nach der Verwendbarkeit des Radiometers für verschiedene Meßzwecke. Die Verwendung als Strahlungsmeßinstrument ist beschränkt, weil es z. B. nicht möglich ist, einen großen Ausschlag zu kompensieren, wenn kleine Änderungen desselben gemessen

[1]) Diese Untersuchungen werden mit Mitteln ausgeführt, welche die Jagorstiftung zur Verfügung gestellt hat. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle für die Gewährung der Unterstützung ergebensten Dank zu sagen. W. Gerlach.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.

[3]) ZS. f. Physik **2**, 207, 1920.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 129, 1919.



werden sollen. Wir haben deshalb versucht, ein Kompensationsradiometer zu bauen durch Verbindung eines Radiometerflügels mit einem durch Strom heizbaren Bolometer. Die Vereinigung ist so zu treffen, daß der Ausschlag durch eine Strahlungserwärmung entgegengesetzt gerichtet ist dem Ausschlag durch eine Erwärmung mit elektrischer Energie. Dieses kann im Prinzip so erreicht werden, daß der stromdurchflossene Teil die eine Oberfläche des Flügels bildet und daß diese durch eine wärmeisolierende Schicht von der anderen, durch Bestrahlung zu heizenden Seite getrennt ist.

Ausführung des Instruments. Es wurde eine große Zahl verschiedener Anordnungen untersucht. Die Schwierigkeit besteht vor allem in der Art der Stromzuführung zum Flügel. Zunächst darf durch sie die Empfindlichkeit des Radiometers nicht wesentlich herabgesetzt werden. Dies geschah immer, wenn die Stromzuleitungen nach Art der Fig. 1 unabhängig von der Aufhängung geführt wurden.

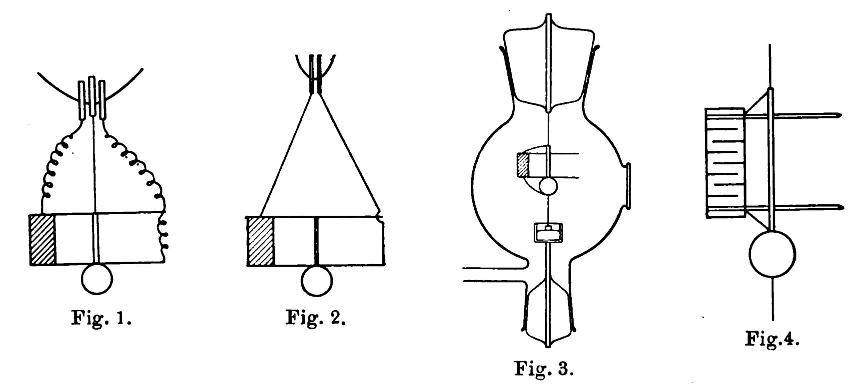


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Wurde die Stromzuführung in die Aufhängung nach Art der Fig. 2 verlegt, so war bei der erforderlichen Dünne der Aufhängung die Erwärmung derselben durch den Heizstrom so stark, daß Störungen durch die Wärmeausdehnung der Zuleitungen allzuleicht auftraten. Bewährt hat sich dagegen die Anordnung der Fig. 3[1]). Das System hängt hier in einem Schliff an einem 10 cm langen dünnen Phosphorbronzeband (Hartmann und Braun), welches gleichzeitig die eine Stromzuführung bildet. Die andere Zuführung (ebenfalls 10 cm lang) hängt am System nach unten in Fortsetzung der Aufhängung und trägt ein kleines Eisengewicht, das in ein Eisennäpfchen mit Quecksilber taucht; von ihm geht die zweite Stromzuführung durch den

[1]) In Fig. 3 ist die Länge der Stromzuleitungen stark verkürzt gezeichnet, wie sich aus den Zahlenangaben im Text ohne weiteres ergibt.

unteren Schliff nach außen. Die beiden Schliffe sind wichtig, da mit ihrer Hilfe die beiden Bänder unverdrillt aufgehängt werden können bei beliebiger Orientierung des Systems im Gefäß. Die Schliffe werden so gedreht, daß bei Kurzschließen des Systems durch einen Kupferbügel und Belastung der Drähte mit der höchsten zur Verwendung kommenden Stromstärke keine Ausschläge erhalten werden, welche mehr als etwa 1 Proz. des ganzen Ausschlags sind; sie sind aber durch Drehen der Schliffe oft noch zu verkleinern. Die Direktionskraft des Phosphorbronzebandes wird durch die Strombelastung nicht geändert. Das Gefäß ist aus Glas, hat geeignete Fenster zur Bestrahlung und zur Beobachtung der Ausschläge mittels Spiegel und Skala, es wird in selbstverständlicher Weise gegen äußere Temperatureinflüsse geschützt.

Das System bestand ursprünglich aus dünnster Metallfolie, deren eine Oberfläche dick berußt war. Die Rußschicht mit ihrer schlechten Wärmeleitung spielt hier die Rolle des wärmeisolierenden Zwischenmediums. Jedoch war das Instrument so nicht brauchbar, weil die zur Kompensation selbst schwacher Strahlungen erforderlichen Ströme schon so groß waren, daß Störungen durch die Wärmeausdehnung der kombinierten Aufhängungszuleitung auftraten. Um den elektrischen Widerstand des zu heizenden Teiles zu vergrößern, wurde daher das System geändert. Ein Glimmerblättchen wird auf der einen Seite chemisch mit einer etwa 1 μ dicken Silberschicht bedeckt. Von der Silberschicht werden mit einer Nadel ganz schmale Streifen (etwa 4 bis 5 pro cm) herausgekratzt, so daß ein durchgehendes zickzackförmiges Silberband entsteht, in Art der Flächenbolometer. Die Stromzuführung wird durch vorsichtiges planes Aufklemmen flach gedrückter Kupferdrähtchen mit hinreichender Sicherheit hergestellt. Löten mit Woodscher Legierung beschädigt zu leicht den dünnen Silberniederschlag. Die nicht versilberte Seite wird hierauf dick berußt. Die im folgenden Beispiel gegebenen Versuche sind mit einem System gemacht, dessen Glimmerscheibe die Dimensionen (in mm) 32.8.0,037 hatte, der Silberzickzackstreifen hatte einen Widerstand von 120 Ω.

Druckabhängigkeit der Ausschläge. Dieses System wurde zunächst vor der Berußung der einen Seite untersucht. Bei Heizung mit Strom ergab sich ein kleiner negativer Effekt, d. h. die Silberseite schien [1]) eine niedrigere Temperatur zu haben als die unberußte

[1]) Hierauf gehen wir in einer späteren Mitteilung näher ein. Versuche zur Aufklärung der Radiometerwirkung mit Benutzung des Kompensationsradiometers sind im Gange.



Glimmerseite; Bestrahlung der letzteren brachte einen sehr kleinen positiven Ausschlag (d. h. in Richtung der Strahlung). Es dauerte sehr lange, bis bei Heizung Gleichgewicht erreicht war (etwa 5 Min.). Sodann wurde die Glimmerseite dünn berußt. Bei elektrischer Heizung stellte sich nun nach 2 bis 3 Min. ein positiver Ausschlag ein, dessen Größe bei konstanter Stromstärke die normale Druckabhängigkeit des Radiometers zeigt, der Ausschlag war bei konstantem Druck dem Quadrat der Stromstärke streng proportional. Es waren aber zur Kompensation mittelstarker Strahlungen noch sehr erhebliche Stromstärken erforderlich. Die Zahlen geben die Ausschläge für einen Druck von $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg (nahe dem Maximum des Radiometereffekts):

Druck	Heizstrom in Milliampere	Ausschlag
$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	10	9,5
	20	40
	30	94
	40	157

Nun wurde die Glimmerseite des Radiometers dicker berußt. Es zeigt sich, daß auch bei dieser Ausführung des Systems mit Glimmer nicht dieser, sondern der Ruß die Rolle des wärmeisolierenden Zwischenmediums spielt. Denn mit zunehmender Dicke der Rußschicht wird die Empfindlichkeit immer größer, d. h. der Ausschlag für denselben Heizstrom, bis man zu einer Grenze kommt, wo eine weitere Berußung nichts mehr ändert. Gleichzeitig nimmt die Einstellungsdauer bei Heizung ab auf weniger als 2′, während die Strahlungseinstellung etwa 20″ braucht. Für diesen Fall gelten die folgenden Zahlen. Wir geben einen Auszug aus einer Meßreihe (11 Werte von 31 gemessenen):

Druck	log *p*	Heizausschlag für		Strahlungsausschlag	Berechneter Kompensationsstrom in mA	Schwingungsdauer
		5 mA	10 mA			
$7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}84^{-4}$	22	92	77	9,2	5,02
$9 \cdot 10^{-4}$	$0{,}95^{-4}$	27,5	107	90	9,3	5,02
$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}21^{-3}$	38	151	125	9,1	5,02
$4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}60^{-3}$	60	231	193	9,2	—
$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$0{,}07^{-2}$	91	360	301	9,2	5,00
$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$0{,}25^{-2}$	96	388	320	9,1	5,02
$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$0{,}34^{-2}$	99	391	322	9,2	5,03
$4{,}1 \cdot 10^{-2}$	$0{,}61^{-2}$	92	360	299	9,1	5,01
$9{,}4 \cdot 10^{-2}$	$0{,}97^{-2}$	65	262	219	9,2	5,02
$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$0{,}07^{-1}$	59	234	193	9,2	5,01
5	0,7	12	51	42	9,1	—
					Mittel 9,18 mA	

Die Empfindlichkeit hat also gegenüber der schwachen Berußung um etwa das 40 fache zugenommen. Die Ausschläge sind auf $\pm 0{,}5$ Millimeter abgelesen, eine genauere Ablesung war wegen übermäßiger Erschütterungen des Arbeitsplatzes nicht möglich. Aus den sechs Kolonnen ist zu ersehen, daß eine bei einem Druck vorgenommene Kompensation für alle anderen Drucke erhalten bleibt. Dies ist wichtig und bequem für die Anwendung des Kompensationsradiometers als Meßinstrument. Die letzten Ergebnisse sind in Fig. 5 und 6 in Kurvenform gegeben.

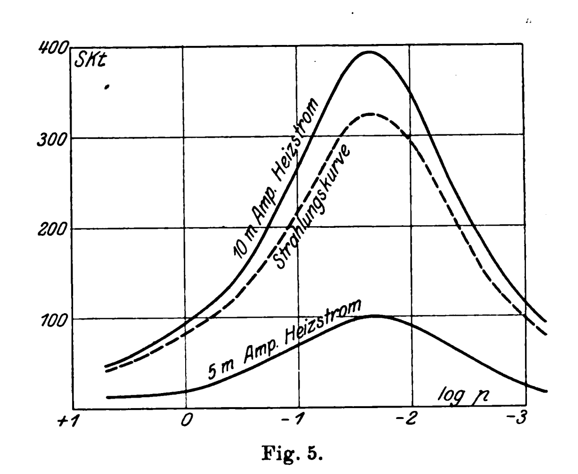


Fig. 5.

Die erste Figur gibt die Ausschläge als Funktion von lg p (+ Stromheizung × Strahlung), man sieht die vollkommen symmetrischen Westphalschen Kurven. Die zweite Figur zeigt die Proportionalität der Ausschläge mit i^2 für das dünnberußte ● und dickberußte ⊙-System.

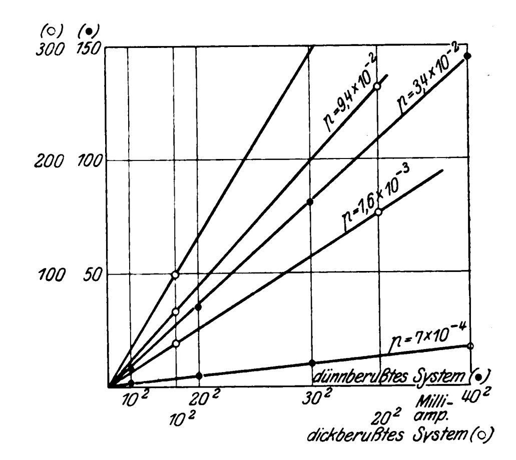


Fig. 6.

Schließlich wurde auch noch die Silberschicht berußt; mit zunehmender Dicke dieser Rußschicht wurde die Stromempfindlichkeit immer geringer und betrug schließlich nur noch einige Prozent der ursprünglichen, während die Strahlungsempfindlichkeit ungeändert bleibt. Dies zeigt deutlich die schlechte Wärmeleitung einer Rußschicht, somit die Ungeeignetheit von Rußschwärzung für Vakuumbolometer.

Anwendungen. Es seien noch einige Worte über die Anwendbarkeit des Kompensationsradiometers hinzugefügt. Der Zweck der

Ausarbeitung war, eine Methode zu haben, welche geringe Änderungen einer starken Strahlung radiometrisch zu messen gestattet. Dieser Effekt war sehr deutlich zu beobachten, wenn eine Metallfadenglühlampe, die am städtischen Netz lag, in etwa einen halben Meter Entfernung gebracht wurde; nach Kompensation des Gesamtausschlags gab das Radiometer ununterbrochen mehr oder weniger große Ausschläge, entsprechend den dauernden kleinen Schwankungen der Netzspannung. Wurde die Lampe so nahe an das Radiometer gebracht, daß etwa 50 mA — die obere Grenze für dieses System — zur Kompensation des Gesamtausschlags von rund 10000 Skalenteilen erforderlich waren, so betrugen diese Schwankungen mehr als 100 Skalenteile. Brannte die Lampe mit der Institutsbatterie, so stand das Radiometer nach der Kompensation ohne Wandern auf 1 bis 2 Skalenteile ruhig.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der empfindlichen Messung kleiner Änderungen von Gleich- oder Wechselströmen: der Gesamtstrom wird durch eine konstante Strahlung passender Intensität kompensiert, Änderungen der Radiometereinstellung sind dann dem Quadrat der Änderung der Stromstärke proportional.

Frankfurt a. M., Januar 1923. Physik. Institut d. Universität.

Die Struktur der Kristalle von $NaBrO_3$ und $NaClO_3$.

Von **N. H. Kolkmeijer, J. M. Bijvoet** und **A. Karssen** in Utrecht und Amsterdam.

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

In dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte Vegard eine Mitteilung über die Kristallstruktur von $NaBrO_3$ und $NaClO_3$, wie sie sich aus einer Untersuchung nach der Debye-Scherrerschen Methode ergibt. Die angegebene Struktur ist der von uns nach derselben Methode ermittelten[2]) ähnlich; nur die Parameterwerte sind andere und die unsrigen sollten eine weniger gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Intensitäten geben als die von Vegard berechneten.

Die Tabelle gibt zum Vergleich die von Vegard bzw. von uns beobachteten und berechneten Intensitäten für $NaBrO_3$. Die K_α-Reflexionen der Ebenen 200, 311, 421 ($10^3 \sin^2 {}^1/_2\,\Theta$ 53, 145, 276) fielen, der Dicke des Stäbchens zufolge, teilweise mit den K_β-Reflexionen der stark reflektierenden Ebenen 210, 321 und 431 zusammen. Die Intensität der $K_\alpha' + K_\alpha$-Strahlung ist vier- bis fünfmal so groß wie die Intensität der K_β-Strahlung[3]). Die in der fünften Spalte für 200, 311 und 421 in Klammern angegebenen Zahlen sind danach korrigiert; es sind also diese Zahlen, welche man mit den beobachteten zu vergleichen hat. (Das ist von Vegard nicht beachtet worden, s. unten.) Aus der Mitteilung des genannten Forschers haben wir nicht entnehmen können, ob oder wie er auf die β-Strahlung Rücksicht genommen hat. Für den Fall, daß diese weder wegfiltriert noch ihr Rechnung getragen worden ist, haben wir in der vierten Spalte wiederum die Intensitäten korrigiert. Die Absorption im Stäbchen, der Temperaturfaktor und die Abhängigkeit des Streuungsvermögens vom Glanzwinkel konnten nicht in Rechnung gezogen werden. Dies macht, wie bekannt, nichts aus, wenn man nur die Intensitäten sehr benachbarter Linien vergleicht; es hat dagegen keinen Sinn, weit auseinanderliegende Linien in dieser Hinsicht zu vergleichen, wenn man diese Faktoren außer Ansatz läßt.

Die von Vegard und von uns beobachteten Intensitäten gehen stellenweise auseinander; sogar die Intensitätsfolge von Nachbarlinien

---

1) ZS. f. Phys. **12**, 289, 1922.
2) Proc. Amst. **23**, 644, 1921.
3) Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 186.

ist nicht immer die gleiche. Vegard prüft nur unsere Parameterwerte an den eigenen Beobachtungen.

Tabelle der Intensitäten für $NaBrO_3$.

Ebenen	beobachtet		berechnet	
	Vegard	K., B. und K.	Vegard	K., B. und K.
110	1	sm	2	391
111	5	ss	59	261
200	4	sm	54 (69)	197 (357)
210	7	sst	74	881
211	5	s	72	324
220	0	—	8	9
221, 300	3	ss	25	179
310	1	—	8	91
311	3	s	23 (43)	50 (144)
222	3	—	15	32
320	3	—	29	61
321	10	sst	100	471
400	1	—	11	19
322, 410	2,5	ss	39	193
330, 411	1	—	15	65
331	2,5	ss	23	115
420	0,5	—	11	43
421	5	s	29 (41)	33 (64)
332	0	—	0,5	19
422	1,5	ss	12	50
430, 500	0	—	6	32
431, 510	7	st	58	154

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mäßig, st = stark, sst = sehr stark

A. Vergleich unserer Beobachtungen mit unseren Parameterwerten: Die Übereinstimmung derselben für benachbarte Linien ist so gut, daß dem Wunsche nach einer besseren jetzt keine Bedeutung beigelegt werden kann.

B. Vergleich der Beobachtungen und Parameterwerte von Vegard: Die Vergleichung benachbarter Linien bis $\Sigma h^2 = 26$ ergibt: 110 (berechnet) gegenüber dem berechneten Werte von 111 zu schwach; ebenso 210 berechnet gegenüber 211. Ferner falls für die β-Strahlung nicht korrigiert worden ist, 200 (ber.) zu stark gegenüber 210 und 111, und 311 (ber.) zu stark gegenüber 222.

C. Die Bedenken Vegards gegen unsere Werte (l. c., S. 295 und 296). (Vergleichung der Beobachtungen Vegards mit unseren Parameterwerten):



1. Die Linie 110 hätte nach unserer Rechnung eine gar zu große Intensität. Diese Linie liegt aber so tief in dem schwarzen Zentralfleck, daß eine zuverlässige Schätzung der Intensität unmöglich ist[1]). Überdies hat bei diesen kleinen Ablenkungswinkeln die Absorption im stark absorbierenden Stäbchen die Intensität erheblich abgeschwächt (das zeigt besonders deutlich die Vergleichung der von uns mit Cu_K-Strahlung und mit Cr_K-Strahlung erhaltenen Photogramme). Man muß daher die berechnete Intensität der 110-Ebene höher erwarten als die mit weicher Strahlung beobachtete. (Der zu niedrige Wert Vegards scheint uns schwer erklärbar.)

2. 210 sei den benachbarten Linien gegenüber zu stark: Wir berechneten 210 zwei- bis dreimal so stark wie 200 oder 211; Vegard dagegen berechnet 210 nur wenig stärker als die Nachbarlinien. Es kommt uns vor, als ob sogar auf der Reproduktion seines Films (l. c., S. 301, Fig. 9 für $NaBrO_3$) der große Unterschied zwischen diesen Intensitäten deutlich hervortritt (in dieser Figur bildet der starke Streifen, für den die Ablenkung 30,7/2 mm beträgt, die Reflexionslinie der 210-Ebene; die betrachteten Nachbarlinien liegen ungefähr 1,5 mm entfernt). Nur beim Vergleich mit z. B. 321 scheint 210 zu groß berechnet; ein zahlenmäßiger Vergleich so weit entfernter Linien ist aber nicht erlaubt. Die große Intensität der 210-Linie den benachbarten Linien gegenüber kommt unseres Erachtens in der Schätzung Vegards nicht genügend zum Vorschein[2]): in seinen berechneten Werten aber tritt dies so wenig hervor, daß wir schon aus diesem Grunde seine Parameterwerte verwerfen zu müssen glauben.

3. 311 (ber.) zu schwach: stimmt aber, wenn man bedenkt, daß diese Linie zugleich β-Linie ist.

4. 320 (ber.) zu schwach: das Verhältnis 320:321 = 3:10, wie von Vegard beobachtet, ist mit unseren Filmen nicht im Einklang.

5. 321 (ber.) zu schwach: nur 210 gegenüber; dieser Vergleich ist aber nicht gestattet, siehe oben.

6. 421 (ber.) zu schwach: zugleich β-Linie.

7. $\left.\begin{matrix}510\\431\end{matrix}\right\}$ (ber.) zu schwach: unseres Erachtens kann man das auf Grund der von Vegard geschätzten Intensitäten nur behaupten, wenn man seinen Zahlen eine gar zu große Genauigkeit beilegt, oder wenn man weit entfernte Linien vergleicht.

---

[1]) Proc. Amst. **23**, 653, Note 1, 1921.

[2]) Wenigstens wenn die geschätzten Zahlen den Intensitäten etwa proportional sein sollen.

Aus dem Obigen wird klar sein, daß wir unseren Parameterwerten[1]) bei weitem vor denjenigen Vegards den Vorzug geben müssen. Wir untersuchten für das Bromat in einer über zwei Jahre erstreckten Rechnung, welche Punkte des *abpqr*-Raumes sich den beobachteten Intensitäten genügend anschließen, unter der Voraussetzung, daß das Reflexionsvermögen eines Ions oder Atoms der Zahl der Elektronen annähernd proportional sei[2]). Wir fanden den Wert $b = \frac{1}{12} \pm 0{,}01$ und beschränkten uns dann darauf, die Gestalt des *apqr*-Durchschnitts nur für den Wert $b = \frac{1}{12}$ zu bestimmen. Etwa die Mitte lieferte die von uns angegebenen Werte. Auf diese Weise erhielten wir eine recht plausible Struktur[3]). Zur Erzielung einer vollständigen Einsicht in alle unter unseren Voraussetzungen möglichen Lösungen hätten wir noch einige Durchschnitte für andere *b*-Werte bestimmen sollen; der Durchschnitt ändert sich stark mit *b* wegen des großen Reflexionsvermögens des Bromatoms den anderen Atomen gegenüber. Die Genauigkeit der Parameterwerte dieser leichten Atome konnten wir folglich nicht angeben[4]).

Dennoch glauben wir schließen zu dürfen, daß nur ein einziges zusammenhängendes Gebiet des *abpqr*-Raums den Anforderungen genügt; mit anderen Worten: mit unseren Voraussetzungen über das Reflexionsvermögen erwarten wir nur Lösungen, welche nicht zu stark von den unsrigen abweichen. Die genaue Berechnung des *abpqr*-Gebietes hat aber besonders bei den leichten Atomen physikalisch keinen Sinn, solange nicht sichergestellt ist, welche Voraussetzungen betreffs des Reflexionsvermögens eine genügende Annäherung ergeben. (Im Sauerstoffatom sind nur zwei Elektronen fortwährend nahe am Kern!) Solange wir dies nicht wissen, scheint es wohl überflüssig, Parameterwerte zu suchen, welche sich noch besser den beobachteten anschließen als die unsrigen. In dieser Hinsicht sind wir also mit Vegard ganz verschiedener Meinung, wenn er sagt (l. c., S. 296): „Obwohl auch die von mir berechneten Intensitäten verbesserungsfähig sind, so gibt doch die berechnete Intensitätsverteilung die beobachtete sehr gut wieder, und nur ganz

---

[1]) Oder den von den unsrigen nur um wenig verschiedenen Werten von Dickinson und Goodhue, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2045, 1921.

[2]) An anderer Stelle wird dies eingehend beschrieben werden.

[3]) Siehe z. B. den Bau des BrO_3-Ions nach Langmuir. Zwar stimmen die Br-O-Abstände nicht ganz gut mit den Braggschen Atomradien; vgl. jedoch l. c, Fußnote 1, S. 653 und vgl. z. B. Vegard, ZS. f. Phys. **9**, 408 unten.

[4]) l. c., S. 652, Note 1.

kleine Fehler in der Parameterbestimmung sind möglich" (von den Verff. gesperrt). Hier hat unseres Erachtens Vegard bei der mathematischen Ausarbeitung die physikalische Aufgabe aus dem Auge verloren[1]).

Zum Schluß bemerken wir noch, da Vegard dies nicht erwähnt, daß im September 1921 auch von Dickinson und Goodhue die Kristallstruktur von $NaBrO_3$ und $NaClO_3$ (nach der Braggschen Methode untersucht) veröffentlicht worden ist[2]). Sie finden dieselbe Struktur, wie von Vegard und uns angegeben, mit Parameterwerten, welche den unsrigen nahe sind.

	a	*b*	*p*	*q*	*r*
D. u. G. Bromat . .	0,09	0,09	0,60	0,47	0,30
Chlorat . .	0,08	0,07	0,59	0,47	0,30
K., B. u. K.	1/12	1/12	1/2	5/12	11/36

Utrecht und Amsterdam, Februar 1923.

[1]) Gleichfalls z. B., wo für die Größe von γ — 39^0 angegeben wird.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 2045—2055, 1921.

Der Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre.

Von **Richard v. Dallwitz-Wegner** in Neckargemünd/Heidelberg.

(Eingegangen am 10. Februar 1923.)

Es herrscht vielfach Unklarheit darüber, wie hoch die Atmosphäre der Erde reicht, und welche Temperatur in den obersten Schichten herrschen möge. Diese Fragen lassen sich aber aus mechanischen und gaskinetischen Grundsätzen leicht beantworten, wie folgende Überlegungen erkennen lassen: Wenn die Atmosphäre in der Höhe H m über der Erdoberfläche mit der Erde um die Erdachse rotiert, in einem Tage oder 86400 sec einen Umlauf vollendend (und es ist kein Grund vorhanden, warum sie nicht gleichmäßig an der Erdrotation teilnehmen soll, abgesehen von lokalen Winden), so besitzt sie eine Rotationsgeschwindigkeit von

$$V = \frac{2\pi (R + H)\cos\varphi}{86400} \text{ m/sec},$$

wenn φ die geographische Breite des Ortes ist, über dem sich die Gasmasse befindet, und $R = 6\,377\,000$ m den Erdradius bedeutet. In der Richtung der Erdradien besitzt das Gas demnach je Masseneinheit die Fliehkraft

$$F = \frac{V^2 \cos\varphi}{(R + H)\cos\varphi} = \frac{V^2}{(R + H)} \text{ kg}.$$

Das Gas wiegt aber in der Höhe H wegen der Abnahme der Schwerkraft mit der Höhe nur mehr

$$g' = g\,\frac{R^2}{(R + H)^2} \text{ kg},$$

wenn es an der Erdoberfläche $g = 9{,}81$ kg je Masseneinheit wiegt, es wird in der Höhe H also weniger von der Erde angezogen als an der Erdoberfläche. In einer gewissen Höhe H_0 wird dann $g' = F$ sein, so daß das Gas von der Erde überhaupt nicht mehr angezogen wird, das Gas gehört demnach von der Höhe H_0 ab gar nicht mehr zum Wirkungsbereich der Erde, es kann sich frei in den Weltenraum hinaus bewegen. Da aber unter diesen Umständen der Gasdruck Null ist, so

kann man auch schließen: In der Höhe H_0 ist die Atmosphäre zu Ende, darüber hinaus gibt es keine Atmosphäre mehr. Aber andererseits wird es bis zur Höhe H_0 auch Atmosphäre geben, da ja bei H_0 der Druck Null ist, und die Atmosphäre wie jedes Gas den ganzen verfügbaren Raum einnimmt. Die atmosphärische Druckabstufung von der Erdoberfläche zur Höhe H_0 muß nun mit der jeweiligen Dichte der Atmosphäre und der Schwerkraft im Einklang stehen, woraus folgt, daß bei einer Vermehrung der atmosphärischen Gase der Überschuß sich ohne weiteres in den Weltenraum von der Erde weg entfernt. Aus diesem Grunde braucht die Summe aller irdischen Massen keine konstante Größe zu sein, sie kann abnehmen. Die Höhe H_0 ergibt sich, wenn man $g' = F$ setzt; es wird aus $g \cdot \frac{R^2}{(R + H_0)^2} = \frac{2^2 \pi^2 \cos^2 \varphi \, (R + H_0)}{86\,400^2}$

$$H_0 = \frac{42\,210}{\cos^{2/3} \varphi} - 6377 \text{ km}. \tag{1}$$

Wir kommen auf diese Gleichung noch zurück. Eine Gasmasse oder ein Körper, bei dem die verzögernde Wirkung des Luftwiderstandes und der atmosphärische Auftrieb beim Fallen vernachlässigt werden kann (Fall im leeren Raum!), falle nun aus der Höhe H_0 mit der Anfangsgeschwindigkeit Null herab zur Erde, doch so, daß er senkrecht in der Richtung des Erdradius mit konstant bleibender geographischer Breite nach unten gelangt, er solle also nicht die Rotationsgeschwindigkeit um die Erdachse beibehalten, die er in der Höhe H_0 besitzt, sondern sich um die Erdachse immer gerade so schnell bewegen wie die Luft, in der er sich jeweilig befindet. Dann beträgt in der Höhe H die Fallbeschleunigung

$$g' = g \, \frac{R^2}{(R + H)^2} - \frac{V^2 \cos \varphi}{(R + H) \cos \varphi}$$

$$= 9{,}81 \cdot \left(\frac{R^2}{(R + H)^2} - \frac{R + H}{1856 . 10^6} \cos^2 \varphi \right) \text{m/sec}^2.$$

Aus der bekannten Differentialgleichung des freien Falles: $c\,dc = g'\,dH$ erhält man nun als Fallgeschwindigkeit c m/sec in der Höhe H m, wenn man zur einfacheren Schreibung der Gleichung schließlich $H = n . R$ und $H_0 = n_0 . R$ setzt

$$\left. \begin{aligned} c^2 &= 2 \cdot \int_H^{H_0} g'\,dH = 2 \cdot 9{,}81 \cdot R \cdot (n_0 - n) \\ &\cdot \frac{3712 - \cos^2 \varphi . 6{,}377 . [(1 + n_0)^2 (1 + n) + (1 + n)^2 (1 + n_0)]}{3712 . (1 + n_0) . (1 + n)} \, (\text{m/sec})^2 \end{aligned} \right\} \tag{2}$$

Eine Masse, die in der Höhe $H = nR$ m die Geschwindigkeit c senkrecht nach oben besitzt, kann den Wirkungskreis oder das Kraftfeld der Erde wieder aus eigener Kraft verlassen, da sie bis zur Höhe H_0 aufzusteigen vermag. Dabei spielt aber bei Körpern der Luftwiderstand eine verzögernde Rolle. Aber nicht bei den Molekeln der Atmosphäre in der Höhe H selbst! Die Atmosphäre besteht ja aus kleinsten Massen, den Molekeln, von denen sich beim Atmosphärendruck an der Erdoberfläche und der Temperatur 0° C nicht weniger als $27 \cdot 10^{18}$ in jedem Kubikzentimeter Gas befinden. (Loschmidtsche Zahl.) Diese Molekeln besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Fluggeschwindigkeit, mit der sie fortdauernd sich geradlinig fortbewegen, bis sie an andere Molekeln anstoßen und abgelenkt werden. Die Temperatur der Gase (und aller andern Körper ebenfalls) ist direkt das Maß für das Quadrat dieser Geschwindigkeit, bzw. für die „kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung“ der Molekeln. Besitzen also die Molekeln der Gasschicht in der Höhe H m im Mittel die Geschwindigkeit c m/sec nach (2), so können sie sich dem Einfluß der Erde vollständig entziehen, denn sie können zur neutralen Höhe H_0 emporsteigen, wenn ihre Flugrichtung nach oben gerichtet ist, und im Laufe der Zeit fliegen ja alle Molekeln auch mal nach oben, und legen damit ein Wegstück nach oben zurück. Deshalb kann die mittlere Molekelgeschwindigkeit der Gasmolekeln auf die Dauer den Wert c nach (2) nicht überschreiten. Nun ist aber nach der kinetischen Gastheorie die Molekelgeschwindigkeit c m/sec bei der absoluten Temperatur $T = t + 273$, wenn t Celsiusgrade sind, nach der Gleichung angebbar

$$c^2 = T \cdot 861{,}6 : \delta \ (\mathrm{m/sec})^2, \tag{3}$$

wenn δ die Dichte des Gases bezogen auf Luft gleichen Zustandes ist. Setzt man nun die Gleichungen (2) und (3) einander gleich und löst nach T auf, so erhält man als Höchsttemperatur T_m in der Höhe $H = nR$ über der Erdoberfläche

$$T_m = \delta \frac{145\,000 - 250 \cos^2 \varphi \left[(1+n_0)^2 (1+n) + (1+n)^2 (1+n_0)\right]}{\left[(1+n_0)(1+n)\right] : (n_0 - n)} \ \text{Grad abs.} \tag{4}$$

Setzt man $T_m = 0$, so wird $n = n_0$, und (4) geht sinngemäß in (1) über, die man am besten benutzt, um für eine Übersicht zuerst H_0 zu berechnen. In der nachstehenden Tabelle ist diese Übersicht mit einigen Werten gegeben. Zuerst ist H_0 nach (1) berechnet, daraus $n_0 = H_0 : R$, und nun kann man mit beliebigen Werten von $n = H : R$ leicht nach (4) die Maximaltemperatur finden. Es ist für:

Breite φ Grad	$\cos\varphi$	$\cos^2\varphi$	$\cos^{2/3}\varphi$	H_0 nach (1), $T = 0$, km	$n_0 = H_0 : R$	$H = 35\,100$, $n = 5{,}5$, für Luft wird T_m Grad abs.	Luft wird t_m Grad C	Wasserstoff T_m Grad abs.	Wasserstoff t_m Grad C	$H = 32\,000$, $n = 5$, für Luft wird T_m Grad abs.	Luft wird t_m Grad C	Wasserstoff T_m Grad abs.	Wasserstoff t_m Grad C
0	1	1	1	35 800	5,6	12	— 261	1	- 272	310	37	22	-251
20	0,9397	0,8835	0,9596	37 600	5,9	50	— 223	4	- 269	540	267	39	-234
40	0,7660	0,5878	0,8372	44 100	6,9	148	— 125	11	- 262	1090	817	77	-196
60	0,5000	0,2500	0,6304	60 600	9,5	258	— 15	18	- 255	1728	1455	124	-149
80	0,1737	0,0302	0,3161	126 600	19,8	330	+ 57	24	- 249	2143	1870	153	-120
85	0,0872	0,0076	0,1966	208 600	32,6	340	67	24	- 249	2186	1913	156	- 117
89	0,0175	0,0003	0,0673	621 600	97,6	340	67	24	- 249	2200	1927	157	-116
90	0	0	0	—	∞	340	67	24	- 249	2200	1927	157	-116

(In dieser Zusammenstellung ist T_m auch für $\varphi = 90^0$ die Pol- und Erdachsengegend angegeben, obwohl dort $H_0 = \infty$ wird. Die Erdachse ist aber nur eine mathematische Linie und hat in dieser Beziehung keine exzeptionelle Bedeutung.) Die Tabelle zeigt, daß die Erde von einer atmosphärischen Hülle umgeben ist, in der Form etwa eines langgestreckten Rotationsellipsoides, das in der Äquatorgegend etwa 85 000 km Durchmesser bei einer Länge von etwa 1 888 000 km in der Polgegend hat. (Der Mond steht außerhalb dieser Gashülle.) An den Grenzen dieses Ellipsoides herrscht die Temperatur Null. Auch beträchlich näher der Erde, bei $H = 35\,100$ km oder $n = 5{,}5$, am Äquator also etwa 700 km tiefer, in der Polgegend Hunderttausende von Kilometern, herrscht noch eine sehr tiefe Temperatur, wenn dort die Atmosphäre (nach A. Wegener) aus Wasserstoff besteht. Die Temperatur beträgt am Pol nur etwa 24^0 abs., am Äquator nur 1^0 abs. höchstens. Sie kann natürlich auch tiefer sein, aber, von lokalen Erwärmungen abgesehen, nicht höher. Auch beträchtlich tiefer, bei $n = 5$, ist die Höchsttemperatur immer noch sehr gering, wenn dort noch Wasserstoff die Atmosphäre bildet.

Wir sehen jedenfalls aus diesen Überlegungen, daß weit oben die atmosphärische Temperatur Null existiert. Wenn in der Höhe H_0 die Temperatur höher als Null wäre, so würde so viel atmosphärisches Gas sich von der Erde entfernen, daß durch die diesen Vorgang begleitende adiabatische Zustandsänderung die Temperatur Null bei H_0 entstände. Denn auf andere Weise kann die Temperatur Null nicht entstehen, weil der leere Weltenraum nicht wärmeaufnahmefähig ist. Der Äther im Weltenraum hat ja nicht die Temperatur Null, sondern überhaupt keine Temperatur, da der Weltenäther homogen,

nicht molekular unterteilt gedacht werden muß. Auf ihn können deshalb die Begriffe der Wärmeenergie und der Temperatur nicht angewendet werden. Meint man, es gäbe keinen Äther im Weltenraum, so fehlt diesem leeren Raum auch die Wärmeenergie. Die obersten atmosphärischen Schichten können also nicht durch Wärmeleitung nach außen ihre Temperatur erniedrigen, da außen nichts ist, was diese Wärme aufnehmen könnte, auch nicht durch Strahlung, denn Gase strahlen nicht [1]). Bleibt nur die adiabatische Expansion [2]). Das atmosphärische Ellipsoid kann aber dennoch Gase von außen in sich aufnehmen, durch die über die Grenzen des Ellipsoides wirksam bleibende Erdanziehung, solange diese Gase noch nicht um die Erdachse rotieren. Treten sie in das Ellipsoid ein, so beginnen sie auch allmählich an der Rotation teilzunehmen, die vorhandene Atmosphäre zwingt sie dazu, und dann muß sich ihre Temperatur in das Schema (4) als Höchstgrenze einordnen.

---

[1]) Strahlende Gase würden auch von der Erde mehr Strahlungswärme erhalten, als sie ausgeben können.

[2]) Etwas Neues findet man durch den Nachweis der Form, in der die adiabatischen Expansionsarbeiten der atmosphärischen Bestandteile aufgespeichert werden. Mit der Atmosphäre expandiert auch Wasserdampf, der dabei zum Teil kondensieren muß, wobei das Kondensat große potentielle Energien zur Erdoberfläche erhalten kann, Energien, die aus der Wärmeenergie der Atmosphäre stammen können. Diese Verhältnisse habe ich in einer Arbeit eingehend untersucht, die im Maiheft der ZS. f. techn. Phys. erscheint, betitelt: Gibt es in der Natur nicht doch Vorgänge, die Perpetuum mobile zweiter Art darstellen?

Bestimmung der Strahlungskonstanten nach der Methode von Westphal[1]).

Von **Kurt Hoffmann** in Berlin.

(Eingegangen am 13. Februar 1923.)

Seit der ersten Bestimmung der Konstanten σ des Gesetzes der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers, die im Jahre 1898 von Kurlbaum[2]) ausgeführt wurde, sind von den verschiedensten Seiten nicht weniger als 18 weitere Messungen dieser Konstanten veröffentlicht worden. Eine kritische Übersicht dieser Arbeiten hat Coblentz[3]) gegeben. Bei den starken Differenzen der gefundenen Werte, die zwischen 5,3 und $6{,}5 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}$ liegen, war es anfangs schwierig, einen zuverlässigen Mittelwert zu bilden, doch haben die letzten sichersten Messungen einen Wert von etwa $5{,}7 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}$ wahrscheinlich gemacht.

Die wichtigsten Messungen sind erstens die von Kurlbaum[2]) und Valentiner[4]), die mit dem Bolometer ausgeführt wurden. Diese stehen im Widerspruch mit den Beobachtungen von Gerlach[5]) und Coblentz[6]), die beide mit einem modifizierten Ångströmschen Pyrheliometer arbeiteten. Wahrscheinlich beruht die Abweichung auf falschen Angaben des Kurlbaumschen Bolometers, weil bei diesem die Äquivalenz zwischen Stromerwärmung und Strahlungserwärmung nicht vollständig erfüllt ist. Jedoch bedarf diese Vermutung noch der experimentellen Bestätigung. Bei den von Gerlach und Coblentz verwendeten Instrumenten ist diese Unsicherheit durch einen glücklichen Kunstgriff vermieden worden. Eine weitere Schwierigkeit dieser Messungen beruht auf der Unsicherheit in der Korrektion, die man wegen der unvollständigen Schwärze des als Strahlungsempfänger dienenden Bolometerstreifens am Resultat vorzunehmen hat. Außerdem scheinen bei diesen Methoden der Meßgenauigkeit Grenzen gezogen zu sein durch die Temperaturbestimmung des schwarzen Körpers, weil

---

[1]) Gekürzte Berliner Dissertation.
[2]) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, 746, 1898.
[3]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. Nr. 406, 1920.
[4]) S. Valentiner, Ann. d. Phys. (4) **31**, 255, 1910 u. **39**, 489, 1912.
[5]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. (4) **38**, 1, 1912 u. ZS. f. Phys. **2**, 76, 1920.
[6]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. **12**, 553, 1916 u. **15**, 529, 1920.



an den Innenwänden der schwarzen Körper nach Messungen von Rubens und Michel[1]) im allgemeinen noch Temperaturdifferenzen von mehreren Graden auftreten. Jedenfalls lassen es aber die hier angedeuteten Unsicherheiten wünschenswert erscheinen, wenn die gefundenen Resultate durch anders geartete Methoden gestützt werden. Eine Methode, die dies zu leisten berufen erscheint, ist von Westphal[2]) ausgearbeitet worden.

Nach seinem äußerst einfachen Prinzip hat Westphal auch mehrere Versuchsreihen angestellt. Das Resultat weicht jedoch recht bedeutend von den Messungen von Gerlach und Coblentz ab.

In der folgenden Arbeit wurde eine Neubestimmung der Konstanten nach dieser Methode gemacht, wobei einige wichtige Änderungen der Westphalschen Versuche vorgenommen wurden.

In der folgenden Tabelle sind die nach den erwähnten Methoden erhaltenen Resultate mitgeteilt:

Kurlbaum	1898	$5{,}45 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}$
Valentiner . . .	1910	5,58
Gerlach	1920	5,80
Coblentz.	1915	5,72
Westphal	1913	5,57

Es sei zunächst die Versuchsanordnung beschrieben, die im wesentlichen mit der von Westphal benutzten übereinstimmt.

Der Strahlungskörper bestand aus einem massiven zylindrischen Kupferkern, in den eine spiralförmige Nut eingefräst war. In diese war ein mit Asbest isolierter Heizdraht von etwa 11 Ω Widerstand eingelegt. Die Stromzuführung geschah durch zwei Messingstifte, von denen der eine isoliert in den Kern eingeführt, während der andere direkt in den Kupferzylinder eingeschraubt war. Über den Kern wurde ein genau passendes Kupferrohr von ungefähr 2 mm Wandstärke geschoben und am unteren Ende auf dem Kern mit einer Messingschraube festgehalten. Die Höhe des Zylinders betrug 8,15 cm, sein Durchmesser 3,50 cm. In dem übergeschobenen Mantel war eine feine Bohrung von etwa 1 mm Durchmesser und 3,2 cm Tiefe angebracht. In diese konnte ein Thermoelement zur Messung der Temperatur der strahlenden Mantelfläche eingeführt werden. Das Thermoelement war, um einen Fehler durch Wärmeableitung von der Lötstelle möglichst zu verhüten, aus schlecht wärmeleitenden Metallen zusammengesetzt. Hierzu eignete sich am besten die Kombination Manganin-Konstantan. Der Manganindraht war 0,1 mm, der Konstantandraht

---

[1]) H. Rubens u. G. Michel, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1921, S. 590.
[2]) W. H. Westphal, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **14**, 987, 1912 u. **15**, 897, 1913.

0,2 mm stark. Sie waren an der „heißen“ Lötstelle durch zwei übergeschobene Glaskapillaren isoliert, die nebeneinander in die Bohrung des Mantels eingeführt werden konnten.

Da die Eintauchtiefe des Instruments nicht genügend erschien, wurde auf das Bohrloch, das sich nicht mehr vertiefen ließ, ein Messingröhrchen von 6 cm Länge und etwa 1 mm innerem Durchmesser aufgesetzt. Die freien Lötstellen des Thermoelements waren isoliert in schmelzendes Eis gebettet. Die Thermokraft betrug etwa 0,045 Millivolt pro Grad und war demnach ausreichend, um die Temperatur auf 0,1° mit Sicherheit festzustellen. Das Element wurde kurz nach den Messungen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt nachgeeicht und auf 0,25° garantiert.

Der Kupferzylinder hing an den Stromzuführungsdrähten in einer großen kugelförmigen Glasflasche. Sie hatte einen äußeren Radius von 17,5 cm und eine Wandstärke von 0,38 cm. Der Hals — 5 cm weit und ungefähr 35 cm lang — war oben durch einen Schliff verschlossen, der drei Ansätze trug. In die beiden äußersten waren die Stromzuführungen, blanke Kupferdrähte von 1,5 mm Durchmesser, mit Siegellack eingekittet, der mittlere diente zur Durchführung des Thermoelements. Außerdem war noch ein seitliches Ansatzrohr vorhanden, das durch einen Schliff mit einer Luftpumpe zum Evakuieren der Flasche verbunden werden konnte. Der Schliff war vertikal gestellt, so daß der Verschluß herausgehoben werden konnte, ohne die Pumpenleitung aufzuschneiden. Das Auspumpen der Flasche bezweckte, den Konvektions- und Wärmeleitungsanteil des Wattverbrauchs möglichst zu verkleinern, der sonst den größten Teil des Energieverlustes bewirkt hätte. Nur ein kleiner Teil des gemessenen Wattverbrauchs entfiele dann auf die Strahlung. Ferner würde sich der stationäre Strahlungszustand viel langsamer einstellen und die Konvektion würde die Messungen unsicherer machen. Als Vorpumpe diente eine Wasserstrahlluftpumpe, zum weiteren Evakuieren wurde das Volmerpumpenaggregat benutzt. Die Innenwand der Flasche war gut geschwärzt. Durch Berußen läßt sich dies schwer erreichen. Es wurde deshalb eine leichtflüssige, homogene Mischung von Ruß, Mattlack und Alkohol hergestellt, mit der die Flasche ausgegossen wurde. Unter fortwährendem gleichmäßigen Drehen der Flasche nach allen Seiten wurde die Farbe durch Evakuieren des Gefäßes mit der Wasserstrahlpumpe schnell getrocknet. Auf diese Weise gelang es, einen ziemlich gleichmäßigen Überzug bequem herzustellen. Die Flasche wurde in einen großen Zinkbehälter gestellt, der mit Eis gefüllt werden konnte, um die als Empfänger dienende Wand auf konstanter

Temperatur zu halten. Der Zinkbehälter stand in einer Holzkiste, die mit Kieselgur bis zum Rande gefüllt war, und war so gegen Wärmeverluste gut geschützt. Zur Verhinderung des Auftriebs durch das Schmelzwasser des Eises war die Flasche mit Bleigewichten beschwert.

Der Heizstrom für den Kupferzylinder wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen. Zur Messung des Wattverbrauchs wurde ein Voltmeter von Siemens & Halske mit verschiedenen Vorschaltwiderständen und ein großes Amperemeter der Westongesellschaft mit passendem Nebenschluß verwendet. Der Stromverbrauch im Voltmeter und in den Zuleitungsdrähten wurde aus den genau gemessenen Widerständen berechnet und berücksichtigt.

Beide Instrumente waren mit einem Kompensationsapparat von Siemens & Halske, der selbst wiederholt nachgeprüft worden war, geeicht und richtig befunden. Die Messung der Thermokraft des benutzten Manganin-Konstantanelements wurde mit demselben Kompensationsapparat durchgeführt. Als Normalelemente wurden ein Westonelement und ein Internationales Westonelement benutzt. Diese waren vorher von der Reichsanstalt geeicht worden. Die Temperaturkorrektion des zweiten wurde stets berücksichtigt. Es wurde nur bei Zimmertemperaturen zwischen 19° und 22° C gemessen. Als Nullinstrument diente ein Siemenssches Drehspulspiegelgalvanometer.

Die Messung der Emissionsvermögen. Den eigentlichen absoluten Messungen müssen die Messungen des Emissionsvermögens des Strahlungskörpers vorangehen. Diese Bestimmungen sind in anderer Weise wie von Westphal vorgenommen worden. Der Grund dazu war folgender: Für eine zuverlässige σ-Bestimmung ist bei der Westphalschen Methode in erster Linie eine genaue Kenntnis der Oberflächentemperatur der strahlenden Fläche wichtig, da ein Fehler von 1° bei den benutzten Temperaturen schon einen Fehler von ungefähr 1 Proz. im Resultat verursacht. Messungen mit einem Thermoelement zeigten nun, daß zwischen dem Innern der großen Bohrung im Kern des Heizkörpers und der feinen Mantelbohrung Temperaturdifferenzen von etwa 4° auftreten. So wurde die anfangs beabsichtigte Messung mit einem Widerstandsthermometer, das in den Kern hineingesteckt werden sollte, unmöglich gemacht. Das Emissionsvermögen, das durch Vergleich der Strahlung des rußgeschwärzten Zylinders mit der Strahlung eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur, wie sie in der Kernbohrung herrschte, erhalten wurde, kam viel zu niedrig heraus. Auch zeigten sich innerhalb der feinen Bohrung scheinbare, allerdings kleine, Temperaturdifferenzen, die auf verschieden starke

Wärmeableitung des Thermoelements, je nach der Eintauchtiefe, zurückgeführt werden mußten.

Sie konnten durch das Aufsetzen des oben erwähnten Messingröhrchens beseitigt werden. Die starken Temperaturdifferenzen lassen es fraglich erscheinen, ob die von Westphal gemessenen Emissionsvermögen fehlerfrei sind. Es liegt die Vermutung nahe, daß wegen der starken Wärmeabgabe des im Innern des Zylinders befindlichen schwarzen Körpers die Grundfläche desselben eine, wenn auch geringe Temperaturerniedrigung gegenüber der Manteloberfläche aufweist, die der Heizspirale näher liegt. Um eine derartige Fehlerquelle zu umgehen, wurde erstens ein Schwärzungsmittel von guter Wärmeleitfähigkeit gewählt, um die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Innern der Mantelbohrung möglichst niedrig zu halten. Diese Differenz wurde dadurch korrigiert, daß nicht das wahre Emissionsvermögen gemessen wurde, sondern der Emissionswert, den man erhält, wenn man die Strahlung der geschwärzten Oberfläche mit einem schwarzen Körper vergleicht, der dieselbe Temperatur hat wie die Metallunterlage, auf der das Schwärzungsmittel aufgetragen ist. Die Temperaturdifferenz wird also hierbei durch das Emissionsvermögen korrigiert. Dies ist schon deshalb der richtige Weg, weil ja bei den Schwärzungsmitteln nicht allein die Strahlung der äußersten Schicht in Betracht kommt. Zur Messung der Emissionswerte wurde ein kupferner Heizkasten benutzt, in dessen vier Seitenwände ein „schwarzer Körper“ und drei mit Schwärzungsmitteln bedeckte Messingplatten eingesetzt wurden. Dieser Kasten wurde vor einen großen, mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Zinktrog gerückt. Dieser besaß eine zentrale Durchführung, in die ein wassergespültes Rohrdiaphragma aus Messing eingeschoben wurde. Ein Aluminiumblechschirm schützte den Trog vor allzu starker Erwärmung. Die dem Heizkörper zugewandte Seite des Rohrdiaphragmas, dessen Öffnung 1,6 cm Durchmesser hatte, war mit einer gut absorbierenden Schicht einer Ruß-Natronwasserglasfarbe bestrichen. Ein kleiner unter 45° abgeschrägter Ring, der in das Diaphragma eingesetzt war, verhinderte den Durchgang seitlicher Strahlen, die durch Reflexion auf das Meßinstrument hätten gelangen können. Auch dieser Ring war auf der nicht abgeschrägten Seite geschwärzt. Wenn die Fallklappe, ein aus mehreren Aluminiumblechen zusammengesetzter Metallschirm, hochgezogen war, gelangte die Strahlung durch zwei matt lackierte Metallblenden auf die Lötstellen einer Rubensschen linearen Thermosäule. Die Lötstellen waren mit Ruß und Natronwasserglas überzogen. Als Meßinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun.

Der Vorschaltwiderstand war so gewählt, daß der Umkehrpunkt gut beobachtet werden konnte. Die Flüssigkeit wurde stets so stark erhitzt, daß beim Sieden lebhafte Blasenbildung eintrat, was eine ausreichende Gewähr dafür bot, daß die Temperatur in der Mitte der Flüssigkeit dieselbe war wie unmittelbar am Rande. Dies wurde durch Versuch bewiesen.

Bei den Emissionsmessungen wurde zunächst an Stelle des Heizkörpers ein auf Zimmertemperatur gehaltener geschwärzter Holzklotz vor das Diaphragma gebracht und der Ausschlag gemessen, den derselbe hervorrief. Dieser „Temperaturklotzausschlag“ hielt sich stets in mäßigen Grenzen und wurde bei der Berechnung des Emissionswertes stets in Rechnung gesetzt. Dann wurden nacheinander der schwarze Körper, drei Versuchsplatten mit den aufgetragenen Schwärzungsschichten und dann wieder der schwarze Körper zentrisch vor die Öffnung des Diaphragmas gesetzt und der Galvanometerausschlag gemessen. Es wurden jedesmal durchschnittlich 5, im ganzen also 25 Beobachtungen gemacht. Zum Schluß wurden wieder einige Ausschläge des Temperaturklotzes abgelesen.

In einer von Herrn Geheimrat Rubens und mir angestellten Reihe von Untersuchungen [1]) sind die Emissionen verschiedener der üblichen Schwärzungsmittel in Abhängigkeit von der Schichtdicke für verschiedene Wellenlängen des ultraroten Spektrums ermittelt worden. Dabei wurde gezeigt, daß ein im folgenden beschriebenes Gemisch aus Ruß und Natronwasserglas in mehr als einer Hinsicht vor anderen Schwärzungsmitteln den Vorzug verdient. Dasselbe hatte für die Gesamtstrahlung bei 184° C einen hohen Emissionswert, der nur von Platinmohr übertroffen wurde. Diesen hohen Wert behielt es aber auch für die größte untersuchte Wellenlänge von $\lambda = 118\,\mu$ bei, so daß man es wegen seines weitgehenden Mangels an Selektivität wohl als „absolut grau“ bezeichnen darf. Es zeichnete sich durch eine auffallende Unabhängigkeit der Emission von der Schichtdicke aus, was auf eine verhältnismäßig gute Wärmeleitfähigkeit schließen ließ. Es ließ sich mit einem Pinsel sehr gleichmäßig auf die zu schwärzenden Metallflächen aufstreichen und haftete äußerst fest auf diesen, sofern sie nicht fettig waren. Dies Schwärzungsmittel schien deshalb das gegebene Material für den vorliegenden Zweck. Das bei den endgültigen Versuchen benutzte Gemisch war folgendermaßen hergestellt worden: 5 g Ruß — im Handel erhältliches „Ölschwarz“ — wurde in etwa 15 ccm Alkohol aufgelöst und ungefähr dreimal unter

[1]) H. Rubens u. K. Hoffmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1922, S. 424.

Zusatz von je 10 ccm Wasser auf kleiner Flamme unter ständigem Umrühren eingedampft, bis der Alkohol vollständig entfernt war. Der mäßig dünne Brei wurde nach dem Erkalten mit 3 ccm Natronwasserglas, was etwa 2,5 g fester Substanz entsprach, verrührt. Es durften keine Spuren von Alkohol zurückbleiben, da sich das Wasserglas sonst stets durch Hydrolyse zu kleinen Klümpchen von Kieselsäuregel zusammenballte. Hatte man eine schöne homogene Mischung erhalten, so konnte man diese mit einem feinen Haarpinsel in dünner Schicht aufstreichen und das Trocknen beschleunigen, indem man die Schicht ein wenig erwärmte. Bedeckte man die zu schwärzende Fläche mit mehreren derartigen dünnen Schichten, indem man bei jeder Schicht die Strichrichtung änderte, so ließen sich äußerst gleichmäßige Schichten erreichen.

Emissionsmessungen von Schwärzungsmitteln verschiedener Schichtdicke wurden für die Gesamtstrahlung bei 100° C schon früher von Kurlbaum[1]) angestellt. Die von ihm für Ruß und Platinmohr gefundenen Kurven stimmten im Verlauf mit den unsrigen überein. Nur wichen die Maxima seiner Beobachtungen von den von uns erhaltenen — 92,5 Proz. für Ruß und 95,0 Proz. für Platinmohr — beträchtlich ab. Kurlbaum fand als höchste Werte für ersteres 94,5, für letzteres 96,8, also Unterschiede von ungefähr 2 Proz. Dies ließ sich nur durch die Annahme einer Temperaturabhängigkeit der Emissionswerte erklären. In der Tat zeigten nun Versuche bei 100° C, daß der gesuchte Effekt in voller Höhe vorhanden war. Ein Widerspruch mit den Messungen von Kurlbaum war nicht vorhanden. Es ergab sich aus den oben erwähnten Versuchen die Notwendigkeit, das Emissionsvermögen des benutzten Schwärzungsmittels für verschiedene Temperaturen zu bestimmen. Deshalb wurden drei Ruß-Natronwasserglasschichten von verschiedener Dicke hergestellt, die mehrmals an verschiedenen Tagen untersucht wurden. Die einzelnen Messungen stimmten auf 0,2 Proz. überein. Als Heizflüssigkeiten wurden verwendet: Destilliertes Wasser (100°), Toluol (111°), Terpentinöl (161°) und Anilin (184°). Es war nicht möglich, mit einem elektrisch

Tabelle 1.

Schicht	mg/dm²	Dicke in μ	100°	111°	161°	184°
I.	97,0	30	95,9	95,5	95,1	94,8
II.	355,5	110	95,9	95,7	94,8	94,5
III.	625,0	200	96,0	95,7	94,8	94,2

[1]) F. Kurlbaum, Sitzungsber. d. Phys. Ges. 1895, S. 1.

geheizten Ölbad eine vollständige Kurve aufzunehmen, da die Temperaturkonstanz nicht hinreichte, um einigermaßen verläßliche Werte zu erhalten. Die vorstehende Tabelle gibt die Mittelwerte aus je zwei Beobachtungsreihen.

Die Schichtdicken sind durch Wägung der Metallplatte vor und nach der Schwärzung in mg/dm² bestimmt worden. Ferner wurde die absolute Dicke in μ mit einem Zeissschen Mikroskop gemessen.

Mit einem Teil der so untersuchten Natronwasserglasfarbe wurde der Zylindermantel des Strahlungskörpers gleichmäßig bestrichen. Die Dicke dieser Schicht wurde mit dem Mikroskop an verschiedenen Stellen gemessen und ergab im Mittel 60 μ. Der Emissionswert wurde nicht neu bestimmt, sondern es wurden Werte eingesetzt, die sich aus der Tabelle 1 mit hinreichender Genauigkeit für 60 μ interpolieren lassen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

100°	111°	161°	184°
95,9	95,6	95,0	94,7

Trägt man diese Werte auf Koordinatenpapier ein, so erkennt man, daß sich die Funktion mit hinreichender Annäherung durch eine gerade Linie darstellen läßt. Diese Gerade wurde für die Berechnung benutzt.

Der Zylindermantel war nicht vollständig mit der schwarzen Farbe überzogen worden, sondern es wurden von jedem Rande etwa 1 cm bis zu zwei feinen Strichmarken freigelassen. Die etwas ungleichmäßigen Ränder des Überzuges wurden bis zu den Strichmarken auf der Drehbank mit einem Spatel weggenommen. Das Freilassen der Ränder hatte erstens den Grund, den Temperaturabfall an den Enden des Zylinders zu eliminieren, der aller Wahrscheinlichkeit nach von einer in Betracht kommenden Größenordnung ist. Zweitens hätte die Messingschraube, die den Mantel auf dem Kern festhielt, wegen des großen Emissionsvermögens ihrer Nut eine unangenehme Korrektion nötig gemacht. Drittens waren die durch die Strichmarken definierten Grenzen viel schärfer als die Ränder des Kupferzylinders. Die bei 20° mit der Teilmaschine ausgemessene Höhe der geschwärzten Zylinderfläche betrug 6,230 cm. Der Umfang wurde aus dem Durchmesser des blanken Zylinders und der Dicke der Schwärzungsschicht zu 11,033 cm berechnet. Die seitliche Strahlung des 60 μ dicken Randes kann durch eine weiter unten angegebene Korrektion berücksichtigt werden. Die von der

Schwärzung bedeckte blanke Fläche ist etwas kleiner. Es kann aber zur Vereinfachung der Rechnung von dieser Korrektion, die doch nur 0,02 Proz. beträgt, abgesehen werden. Jedoch durfte die Temperaturausdehnung der Fläche nicht außer acht gelassen werden. Die Größe der Oberfläche wurde mit Benutzung des Flächenausdehnungskoeffizienten des Kupfers (0,000 684) berechnet.

Das Emissionsvermögen des blanken Kupferzylinders wurde durch Vergleich seiner Strahlung mit derjenigen eines schwarzen Körpers von bekannter Temperatur bestimmt. Es wurde dazu die alte Versuchsanordnung benutzt. Vor das Diaphragma wurde ein „schwarzer Körper" aus Messingblech gesetzt, der im Innern mit Ruß und Natronwasserglas geschwärzt war. Er wurde durch siedenden Wasserdampf geheizt.

Nachdem mit diesem Wassersiedeapparat der Ausschlag bestimmt worden war, der der schwarzen Strahlung von 100° entsprach — die Barometerkorrektion der Siedetemperatur des Wassers wurde berücksichtigt —, wurde der heiße Kupferzylinder, nachdem er auf der Drehbank mit feinstem Schmirgelpapier poliert worden war, an den Stromzuführungsdrähten vor das Diaphragma gehängt. Die Hauptschwierigkeit bei der Emissionsmessung blanker Metalle besteht darin, zu verhüten, daß von abzublendenden heißen Teilen durch Reflexion Strahlen zur Thermosäule gelangen. Dies ist nur durch Schwärzung aller dem Strahler zugewandten Teile der Diaphragmen zu verhindern. Das geschah wie bei den vorigen Messungen. Eine Erwärmung des vorderen geschwärzten Diaphragmas und Strahlung desselben durch Spiegelung am Zylinder wurde durch die Wasserspülung beseitigt. Ferner wurden die Beobachtungen stets möglichst schnell gemacht, ehe sich das Diaphragma erwärmen konnte; auch zeigte ein Versuch, bei dem ein blanker Metallschirm von Zimmertemperatur vor das Diaphragma gestellt war, kurz nachdem der heiße Zylinder längere Zeit davor gestanden hatte, daß diese Fehlerquelle nicht zu fürchten war. Die Temperatur des Kupferzylinders wurde in der Bohrung des Mantels wiederum mit dem oben erwähnten Konstantan-Manganinelement gemessen. Hierbei wurde eine einfachere Kompensationsschaltung nach Holman-Lindeck[1]), die für diesen Zweck genau genug war, benutzt. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Strahlungsstärken der blanken Fläche wurden nach dem Stefanschen Gesetze auf 100° reduziert und daraus nach Division durch den mit dem Wassersiedeapparat erhaltenen Wert der schwarzen Strahlung

[1]) Burgess-Le Chatelier, Berlin, Julius Springer, 1913, S. 126.

von 100°, der am Schlusse der Meßreihe noch einmal kontrolliert wurde, das Emissionsvermögen berechnet.

Die Versuche ergaben, daß kleine Unsauberkeiten der Fläche bei den kleinen Emissionen zu ungeheuer großen Abweichungen an verschiedenen Stellen des Zylinders — bis zu 100 Proz. — Veranlassung gaben. Deshalb mußte die Politur so lange verbessert werden, bis die verschiedenen Werte wenigstens bis auf $\pm 0{,}2$ übereinstimmten. Trotz der kleinen Ausschläge gelang es, die von der Theorie geforderte Zunahme des Emissionsvermögens mit der Temperatur deutlich festzustellen, die nach der Formel von Aschkinass[1]) für die Gesamtstrahlung der blanken Metalle $\int\limits_0^\infty S d\lambda = E . \sigma . T^4 = \mathrm{const}\sqrt{w} . T^{4,5}$ angenähert linear ansteigt, wenn w, der elektrische Widerstand, der absoluten Temperatur proportional ist. Der Körper zeigte bei der Erhitzung, die bis über 200° C getrieben wurde, prachtvolle Anlauffarben. Die Oberfläche überzog sich vollkommen gleichmäßig mit Oxyd. Bei der erneuten Messung der Strahlung des inzwischen wieder abgekühlten Zylinders zeigten sich die Emissionswerte höher als vorher, behielten aber bei einer dritten Meßreihe diese Werte bei. Eine Art von jungfräulicher Kurve aufzunehmen, gelang nicht, da die Anfangswerte zu unregelmäßig lagen. Jedenfalls wurde bei 80° vor der Oxydbildung ein Emissionsvermögen von 2,3 Proz., nachher ein solches von 3,2 Proz. festgestellt. Da es hier nur darauf ankam, ein niedriges Emissionsvermögen von genau bekanntem Werte zu bekommen, wurde eine Emissionskurve des Zylinders aufgenommen, sowohl vor als auch nach der eigentlichen Strahlungsmessung in der Flasche. Die Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen. Die dabei erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

Temperatur	80°	84°	100°	107°	125°	137°	140°	148°	170°	187°	207° Celsius
Emissionswert	3,2	3,2*	3,6	3,8	4,1*	4,4	4,6*	4,5	4,7	4,8	5,0 Proz.

Die mit einem Sternchen bezeichneten Werte wurden bei der zweiten Messung gefunden. Eine gezeichnete Kurve, die sich den gefundenen Punkten möglichst gut anschmiegt, wurde den Rechnungen zugrunde gelegt.

Die so erhaltenen Werte können als Absolutwerte betrachtet werden. Sie bedürfen keiner Korrektion für die Reflexion an der

[1]) Aschkinass, Ann. d. Phys. (4) **17**, 960, 1905.

Empfängerfläche der mit Ruß und Natronwasserglas geschwärzten Thermosäule. Das konnte durch Versuche gezeigt werden, die mit einer absolut schwarzen Thermosäule, wie sie auch von Westphal benutzt wurde, angestellt wurden. Die Messungen von sechs verschiedenen Schichten ergaben bis auf Abweichungen, die innerhalb der Meßgenauigkeit lagen, dieselben Werte.

Die eigentliche σ-Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt. Der blanke Kupferzylinder wurde in der kugelförmigen Flasche aufgehängt, und zwar unterhalb des Kugelmittelpunkts, um Fehler durch Reste regulärer Reflexion an der Flaschenwandung nach Möglichkeit zu vermeiden. Dann wurde die Flasche bis zum Halse mit kleinen Eisstückchen umgeben. Das sich am Boden sammelnde Schmelzwasser wurde von Zeit zu Zeit abgelassen. Wenn das Eis gut mit zusammengeknülltem Zeitungspapier bedeckt worden war, konnte man es mehrere Tage halten. Die Flasche wurde bis auf 1 mm Quecksilber ausgepumpt. Dieser Druck, der mit einem Mac Leod gemessen wurde, wurde gewählt, weil hier die Wärmeleitung noch unabhängig vom Druck, während die Konvektion weitgehend vermindert ist. Messungen bei höherem Druck nehmen außerordentlich viel Zeit in Anspruch, weil sich das Wärmegleichgewicht wegen der großen Wärmeabgabe sehr langsam einstellt. Messungen bei geringerem Druck als dem oben gewählten wurden sehr ungenau, da die stete Einhaltung des gleichen Druckes bei den Dimensionen des Apparates Schwierigkeiten bereitete. So zeigten z. B. Messungen, bei denen der Druck zwischen 0,5 und 1,5 Hundertstel Millimeter Quecksilber schwankte, Abweichungen bis zu 3 Proz. vom Mittel. Es wurde daher nur bei 1 mm Druck gemessen, da beobachtet werden konnte, daß größere Abweichungen von der aufgenommenen Watt-Temperaturkurve mit einer Änderung des Drucks parallel gingen. Bei den zur Berechnung des Endresultats verwendeten Messungen betrug diese Druckänderung höchstens 3 Proz. Um möglichst schnell die Einstellung des stationären Zustandes zu bekommen, wurde der Zylinder mit hoher Stromstärke angeheizt, bis der verlangte Temperaturbereich erreicht war. Dann wurde die Stromstärke auf den dieser Temperatur ungefähr zugehörigen Wert erniedrigt und darauf durch die aus der Temperaturänderung notwendig werdende Vergrößerung oder Verkleinerung der Energiezufuhr innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit der Zustand erreicht, bei dem sich die Temperatur innerhalb einer Viertelstunde um weniger als $0{,}1^{0}$ änderte. Da schon dies mindestens eine Stunde in Anspruch nahm, wurde von einer größeren Genauigkeit der Einstellung abgesehen, zumal die dazu notwendige Stromänderung

zu geringfügig war und schon innerhalb der Fehlergrenzen der Wattmessung lag. Auch war anzunehmen, daß sich bei den verschiedenen Messungen der dadurch etwa entstehende Fehler im Mittel aufhob, da das Gleichgewicht ungefähr ebensooft von höherer wie von tieferer Temperatur erstrebt wurde, und daher der Wattverbrauch teils etwas zu hoch, teils etwas zu niedrig abgelesen wurde. Die gefundenen Resultate, die verschiedenen Meßreihen entstammen, sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.
W_1. Blanker Zylinder.

t C	Amp.	Volt	Watt
93,4	0,533	5,62	2,98
119,0	0,628	6,64	4,17
140,95	0,706	7,49	5,30
150,0	0,737	7,80	5,75
154,6	0,758	8,03	6,17
166,5	0,797	8,45	6,75
170,1	0,816	8,65	7,07
181,5	0,855	9,095	7,78
191,45	0,890	9,430	8,40
206,2	0,941	10,04	9,45
216,6	0,986	10,52	10,39

Tabelle 5.
W_2. Geschwärzter Zylinder.

t C	Amp.	Volt	Watt
90,0	0,821	8,68	7,13
100,4	0,887	9,40	8,34
106,8	0,929	9,82	9,12
115,9	0,985	10,44	10,30
132,9	1,093	11,55	12,62
137,65	1,123	11,90	13,34
150,85	1,205	12,80	15,41
164,25	1,294	13,70	17,74
174,7	1,362	14,48	19,71
185,7	1,435	15,24	21,87
195,7	1,498	15,94	23,92
200,5	1,532	16,24	24,90
217,5	1,657	17,52	29,03

Auf dieselbe Art wurde dann die Watt-Temperaturkurve für den geschwärzten Zylinder ermittelt, der genau an dieselbe Stelle gebracht wurde, an der er sich vorher im blanken Zustande befunden hatte. Die einzelnen aufgenommenen Punkte sind in der Tabelle 5 angegeben. Die Werte W_1 und W_2 wurden in großem Maßstabe auf Koordinatenpapier eingezeichnet und durch Kurven verbunden. Aus den Kurven wurde stets der zu W_1 (bzw. W_2) gehörige Wert für die gleiche Temperatur entnommen und zur Rechnung benutzt. Tabelle 6 gibt das hierbei erhaltene Resultat. Die Werte für $E_2 - E_1$ sind sämtlich um 0,4 verkleinert worden. Diese Korrektion wird weiter unten begründet werden.

Als Mittelwert der gefundenen σ-Werte erhält man

$$5{,}761 \,.\, 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}.$$

Dies ist aber nicht der endgültige Wert, da sich noch verschiedene Korrektionen als notwendig erweisen.

Korrektionen. 1. Als Oberfläche O wurde bei den Berechnungen stets die Oberfläche der Schwärzungsschicht eingesetzt. Da dieselbe

Tabelle 6.

t C	O	E_2-E_1	W_2	W_1	$\sigma.10^{-12}$	t C	O	E_2-E_1	W_2	W_1	$\sigma.10^{-12}$
90,0	68,90	92,1	7,13	2,80	5,78	164,25	69,07	89,8	17,74	6,60	5,79
93,4	$68,90_5$	91,95	7,52	2,98	5,75	166,5	$69,07_5$	89,7	18,15	6,75	5,79
100,4	68,92	91,7	8,34	3,30	5,74	170,1	$69,08_5$	89,6	18,83	7,07	5,75
106,8	68,94	91,5	9,12	3,59	5,74	174,7	69,10	89,5	19,71	7,28	5,80
115,9	68,96	91,2	10,30	4,00	5,78	181,5	$69,11_5$	89,3	21,03	7,78	5,78
119,0	68,97	91,1	10,70	4,17	5,75	185,7	69,12	89,3	21,87	8,00	5,80
132,9	69,00	90,6	12,62	4,85	5,75	191,45	$69,13_5$	89,1	23,02	8,40	5,78
137,65	69,01	90,5	13,34	5,10	5,76	195,7	69,15	89,0	23,92	8,70	5,78
140,95	69,02	90,4	13,81	5,30	5,72	200,5	69,16	89,0	24,90	9,08	5,74
150,0	69,04	90,1	15,31	5,75	5,80	206,2	69,17	88,85	26,15	9,45	5,75
150,85	69,04	90,1	15,41	5,80	5,78	216,6	69,20	88,7	28,82	10,39	5,78
154,6	69 05	90,0	16,09	6,17	5,72	217,5	69,20	88,7	29,03	10,45	5,78

60 μ dick ist, strahlt noch seitlich ein 60 μ breiter Ring. Im Resultat ergibt die Korrektion ein Plus von 0,2 Proz.

2. Die Temperatur T soll bei der Art der Emissionsbestimmung die Temperatur der Metalloberfläche bedeuten (nicht die der äußersten Schicht des Schwärzungsmittels). Gemessen wurde T aber im Meßloch, das etwa 1 mm von der Oberfläche entfernt war. Die Temperaturdifferenz zwischen Meßloch und freier Oberfläche ist bei 184° C und Atmosphärendruck, wie man aus der Wärmeleitfähigkeit des Kupfers berechnen kann, wenn der Zylinder geschwärzt ist, höchstens 0,02°, im Vakuum und beim blanken Körper also noch geringer. Dies würde eine Korrektion von höchstens 0,02 Proz. bedingen.

3. Bei der Berechnung wurde $T_0 = 273°$ angenommen. Der Temperaturdifferenz in der Glaswand kann dadurch Rechnung getragen werden, daß man zu dem Werte von W den Wattverbrauch des Körpers bei der Temperatur T

$$\varDelta W = \frac{4\, T_0^3 . d . W^2}{F . \lambda . (T^4 - T_0^4)}$$

hinzufügt. Hierbei bedeutet d die Dicke der Glaswand = 0,38 cm, F ihre Oberfläche = 3845 qcm und λ ihr Wärmeleitvermögen $0{,}0096 \frac{\text{Watt}}{\text{Grad . cm . sec}}$. Diese Korrektion erhöht das Resultat im Maximum um 0,05 Proz.

4. Die Annahme, daß der Empfänger, also die geschwärzte Innenwand der Glasflasche vollkommen schwarz ist, ist nur angenähert erfüllt. Nach Christiansen[1]) ist die scheinbare Verkleinerung des Emissionsvermögens E des Zylindermantels wegen unvollständiger

---

[1]) C. Christiansen, Wied. Ann. **19**, 267, 1883.

Absorption der Empfängerfläche F durch den Faktor $\dfrac{1}{1+(1-E')\dfrac{E\,.\,O}{E'.\,F}}$ bestimmt, wo E' das Emissionsvermögen der berußten Innenwand der Glasflasche bedeutet. Setzen wir dies, wie die Messung ergab, mit 0,90 an, so wird der Bruch $\dfrac{1}{1+0{,}10\,\dfrac{0{,}95\,.\,150}{0{,}90\,.\,3845}} = 0{,}996$. Der Wert von E_2 bedarf also einer Korrektion von $+\,0{,}4$ Proz. Für E_1 erübrigt sie sich, da sie nur $^1/_{10}$ Proz. ausmachen würde. Die hier besprochene Korrektion ist bei den oben mitgeteilten Resultaten bereits angebracht.

5. Bei der Benutzung des Emissionswertes E_2 ist die Voraussetzung gemacht, daß dieser bei Atmosphärendruck derselbe ist wie bei 1 mm Hg. Es muß aber das Temperaturgefälle in der Schicht entsprechend der geringeren Wärmeabgabe bei niedrigerem Druck geringer sein als in der freien Atmosphäre. Eine ungefähre Schätzung für den hierdurch entstehenden Fehler kann man gewinnen, wenn man die Werte betrachtet, die man bei 184° C für das Emissionsvermögen bei verschiedenen Schichtdicken erhalten hat. Man sieht dann, daß der Einfluß des Temperaturgefälles auf das Emissionsvermögen bei 60 μ höchstens 0,3 Proz. beträgt. Bei niedrigeren Temperaturen ist derselbe kleiner. Die Rechnung ergibt, daß der Strahlungsanteil etwa $^1/_3$ des Gesamtenergieverlustes ausmacht. Das Temperaturgefälle wird also auf $^1/_3$ des bei Atmosphärendruck vorhandenen Wertes reduziert. Um dies zu berücksichtigen, muß der Wert des Emissionsvermögens E_2 um 0,2 Proz. erhöht werden. Dies ergibt eine Korrektion von $-\,0{,}22$ Proz. im Resultat.

Zusammengefaßt erhält man so eine Korrektion von $+\,0{,}05$ Proz. Das ergibt als endgültigen Wert $\sigma = 5{,}764\,.\,10^{-12}\,\dfrac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}$.

Fehlergrenzen. Die Genauigkeit dieses Ergebnisses muß zu etwa 0,9 Proz. angenommen werden. Dies ergibt sich aus den Fehlergrenzen der verschiedenen Größen folgendermaßen:

Der maximale Fehler von E_2 muß mit 0,2 Proz. angesetzt werden. Ebenso groß ist der auf das Resultat bezogene Fehler von E_1. Die Oberfläche ist sicher bis auf 1 Prom. genau bestimmt. Der Temperaturfehler beträgt höchstens 0,2° entsprechend einem Fehler von 2 Prom. im Resultat. Die Abweichungen bei der Wattmessung betragen im Höchstfalle 0,2 Proz. Als höchster möglicher Fehler ergibt

sich also eine Abweichung von 0,9 Proz. Damit erhalten wir das Resultat:

$$\sigma = 5{,}76_4 \pm 0{,}052 \,.\, 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\ \text{Grad}^4}.$$

Zusammenfassung. 1. Es wurde eine Neubestimmung der Stefan-Boltzmannschen Konstanten nach der Westphalschen Methode vorgenommen. Es ergab sich der Wert

$$\sigma = 5{,}76_4 \pm 0{,}052 \,.\, 10^{-12} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\ \text{Grad}^4}.$$

2. Es zeigte sich also, das die von Westphal angegebene Methode keineswegs einen von den übrigen Bestimmungen stark abweichenden Wert gibt.

3. Eine mögliche Fehlerquelle der Westphalschen Messung scheint in der Emissionsbestimmung zu liegen, die infolge von Temperaturdifferenzen zwischen der Schichtoberfläche und dem schwarzen Körper zu hohe Werte lieferte.

Zum Schluß gedenke ich meines verehrten Lehrers, des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Rubens, dem persönlich für die Anregung zu dieser Arbeit und die zahlreichen Winke und Ratschläge Dank zu sagen mir leider nicht mehr vergönnt ist. Ferner erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. Westphal und Herrn Dr. Hettner für ihre freundliche Hilfe zu danken, ebenso wie den Herren von der Reichsanstalt, die mir bei den notwendigen Eichungen aufs bereitwilligste entgegenkamen.

Physikalisches Institut der Universität Berlin, Oktober 1922.



Über kristallographische Umwandlungen, beobachtet an Blei-Wismut-Zinn-Legierungen.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Von **Karl Bux** in Erlangen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 29. Januar 1923.)

A. Einleitung: Aus den Untersuchungen von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wiedemann[1]) über die eigentümlichen Volumenveränderungen von Legierungen, die aus leicht schmelzbaren Metallen Blei-Wismut-Zinn hergestellt waren, ergab sich, daß jene durch molekulare Umlagerungen bedingt sein mußten. Um die Ursachen dieser Erscheinungen aufzuklären, hat Herr Prof. Dr. Hauser[2]) die betreffenden Vorgänge bei einer derartigen Legierung metallographisch untersucht.

Auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Dr. Wiedemann habe ich dann die binären und ternären Legierungen der Komponenten Blei-Wismut-Zinn systematisch metallographisch erforscht und anschließend daran auch einige vorläufige Versuche über die bei diesen Untersuchungen eintretenden Wärmetönungen angestellt.

Auf den Vorgang einer kristallographischen Umwandlung, sowie seinen Verlauf schließt man entweder rein pyrometrisch aus Abkühlungskurven oder durch Beobachtung von Volumenänderungen, Veränderungen des elektrischen Leitungswiderstandes, der thermoelektrischen Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, weiterhin auch aus den mikroskopischen Gefügebildern, wie man sie bei verschieden raschem Abkühlen, sowie durch Anwendung verschiedener Ätzverfahren erhält. Alle diese Verfahren sind mehr oder weniger indirekt.

Ein Verfahren, das Herr Prof. Dr. Hauser ausarbeitete, gestattet dagegen bei leicht schmelzbaren Legierungen den Vorgang der Umwandlung unmittelbar unter dem Metallmikroskop zu verfolgen. Es zeigte sich, daß die direkte mikroskopische Beobachtung der Umwandlung das gleiche Ergebnis liefert wie die thermische Methode der Aufnahme einer Abkühlungskurve.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun versucht, auf mikrophotographischem Wege festzustellen: 1. Die Abhängigkeit der Um-

---

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **3**, 237, 1878; E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, 228, 1883.

2) F. Hauser, ZS. f. Phys. **5**, 220, 1921.



wandlungserscheinungen, sowie der Umwandlungstemperatur der Blei-Wismut-Zinn-Legierungen vom Gehalte an den einzelnen Komponenten; 2. welche der drei Komponenten die bedingende Ursache für die Umwandlung bildet. Von den Hunderten von mikrophotographischen Aufnahmen konnten der Kosten wegen nur vier mitgeteilt werden, an denen die Umlagerungen besonders deutlich erkennbar sind. Sie beziehen sich auf die Legierung $Pb_2Bi_7Sn_4$ (Atomgewichtsprozente). Ich bin gerne bereit, Herren, die darauf Wert legen, Abzüge der Aufnahmen zuzusenden.

B. Versuchsanordnung: Zur mikrophotographischen Beobachtung diente ein großes Metallmikroskop mit Kamera von Leitz (Wetzlar), das aus Mitteln beschafft ist, die vom Elisabeth-Thompson-Science-Fund in dankenswerter Weise dem physikalischen Institut der Universität Erlangen überwiesen wurden.

Zur Temperaturmessung wurde ein Eisen-Konstantan-Thermoelement verwendet. Die eine Lötstelle wurde mit einem dünnen Überzug aus Borax versehen und in die flüssige Legierung unmittelbar vor dem Erstarren getaucht. Die zweite Lötstelle des Thermoelementes befand sich in Paraffinöl, dessen jeweilige Temperatur gemessen wurde. Die Temperaturmessung selbst erfolgte nach einer Kompensationsschaltung, wie sie von St. Lindeck und R. Rothe angegeben wird[1]). Das Schema der Schaltung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

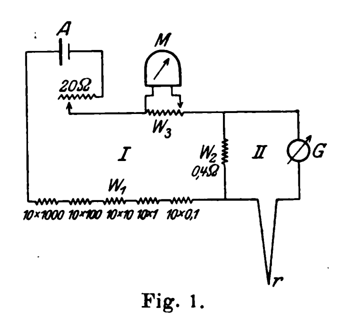


Fig. 1.

Der Kompensationsstrom wird von einem Akkumulator A geliefert und durchfließt einen Stromkreis I bestehend aus einem Milliamperemeter M, einem Regulierwiderstand W_1 und einem konstanten Abzweigwiderstand W_2 von 0,4 Ohm. In einem zweiten Kreis II parallel zu W_2 liegt das Thermoelement T und das Drehspulengalvanometer G. Durch Veränderung von W_1 wurde die Stromstärke im Kreise I jeweils auf einen solchen Betrag gebracht, daß das Galvanometer keinen Ausschlag mehr bei einer bestimmten Temperatur von T zeigte.

M ist ein Milliamperemeter von Siemens & Halske mit einem Meßbereich von 0 bis 10 mA, die Skala ist in $^1/_{20}$ mA geteilt; es lag in einem Nebenschluß W_3; W_1 bestand aus einem Satz von Kurbel-

[1]) St. Lindeck und R. Rothe, ZS. f. Instrkde. **20**, 285, 1919.

rheostaten von Hartmann & Braun, enthaltend: 10 × 1000 Ohm, 10 × 100 Ohm, 10 × 10 Ohm, 10 × 1 Ohm, 10 × 0,1 Ohm.

Die Eichung des Thermoelementes erfolgte mittels der Siedepunkte von Benzol und Wasser.

Der Widerstand des Nebenschlusses W_3 wurde zunächst so gewählt, daß einer Temperaturänderung von 1° für das Thermoelement $\frac{1,3}{20} = 0,065$ Skalenteile des Milliamperemeters entsprachen; mit dem Milliamperemeter konnte also ein Temperaturbereich von 154° erfaßt werden, der genügte für die untersuchten ternären Legierungen (Pb, Bi, Sn), da deren Schmelzpunkte sämtlich unterhalb dieser Grenze liegen. Für die binären Legierungen PbBi, PbSn, BiSn wurde W_3 gleich 40 Ohm gemacht und damit der Meßbereich auf 230° erweitert.

Die Zusammensetzung der Legierungen entsprach den chemischen Formeln. Die abgewogenen Mengen wurden in einem Porzellantiegel zusammengeschmolzen und das flüssige Gemisch in eine Gipsform gegossen, die auf einer Spiegelglasplatte oder frisch gespaltenem Glimmer ruhte. Die Gipsform wurde durch einen Messingrohrmantel zusammengehalten; das ganze war so groß, daß es in einen kleinen elektrischen Ofen[1]) gestellt werden konnte, der auf dem Objekttisch des Metallmikroskops stand.

Durch das Aufgießen der Legierung auf Spiegelglas- oder Glimmerplatten wurden die für die mikroskopische Beobachtung notwendigen spiegelnden Oberflächen erzeugt. Zur besseren Wärmeableitung und damit schnelleren Abkühlung wurde die Glas- oder Glimmerplatte mit der auf ihr ruhenden Gußform auf eine große, dicke Kupferplatte gelegt.

Ein gewisses Abschrecken des Metallgusses war notwendig, denn bei zu langsamem Abkühlen löst sich beim unteren Erstarrungspunkte meist die Legierung teilweise oder ganz von der Glasplatte ab und erhält hierdurch eine rauhe, nicht spiegelnde Oberfläche. In das noch flüssige Metallgemisch wurde die eine Lötstelle des Thermoelementes eingetaucht. Zeigte das Thermoelement an, daß die Legierung sich unter ihren unteren Erstarrungspunkt abgekühlt hatte, so wurde die Glas- bzw. Glimmerplatte abgelöst und die Form samt Guß unverzüglich in den bereits vorgeheizten elektrischen Ofen auf dem Objekttische des Mikroskops eingesetzt. Mittels des Ofens wurde der weitere Gang der Abkühlung entsprechend geregelt.

---

[1]) Der elektrische Ofen war der gleiche, wie ihn F. Hauser benutzte. ZS. f. Phys. **5**, 220, 1921.



Die Einstellung des Mikroskops auf die spiegelnde Fläche erfolgte jeweils mit Hilfe kleinerer, auf ihr vorhandener, schwarzer Flecke und Risse (Gußstörungen), wobei stets eine solche Stelle des Metallspiegels ausgesucht wurde, die möglichst wenig Störungen aufwies.

Die sämtlich wiedergegebenen Aufnahmen sind mit einem Mikrossummar von 42 mm Brennweite bei 36facher Vergrößerung, einige auch mit dem Objektiv Nr. 3 bei 138facher Vergrößerung hergestellt.

Erwähnt sei, daß die Legierungen mit hohem Blei- oder Zinngehalt sehr mangelhafte, vielfach unterbrochene Spiegelflächen beim Guß liefern. Gießen auf besonders dünne Glasplatten war notwendig, die allerdings leicht zersprangen. Ein Gießen auf dünne Glimmerplatten schloß die Gefahr in sich, daß der Guß zu sehr abgeschreckt wurde und die Umwandlungsvorgänge auf Stunden oder Tage hinaus in ihrem Verlauf gestört und verzögert wurden.

Da schlechte Spiegel in erster Linie auf vorzeitiges Ablösen der Gußfläche von der Glasplatte zurückzuführen sind, und dieses Ablösen wiederum durch kräftige Volumenkontraktionen des Gusses beim Erstarren bedingt ist, so wurden durch Verwendung von Gußformen mit terrassenförmigem Absatz, wie sie Fig. 2 zeigt, Gußstücke mit kleiner Schichtdicke hergestellt, bei welchem die Kontraktionen relativ geringer waren. Um nicht zu kleine Massen und damit unerwünscht rasche Abkühlung zu bekommen, wurde auch das Rohr der Gußform ausgegossen; man erhielt so einen ziemlich hohen Zylinder, der von einer dünnen ringförmigen Platte umgeben war. Die Mitte der Gußfläche besaß infolgedessen wohl einen schlechten Spiegel, dagegen wiesen die Ränder durchschnittlich gut spiegelnde Stellen auf und kühlten sich nicht so schnell ab.

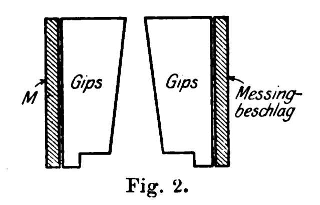


Fig. 2.

C. Versuche. Da die Zusammensetzung des Roseschen Metalles sehr angenähert dem Gewichtsverhältnis 1:1:2 entspricht, wurde von einer Legierung mit der Zusammensetzung $PbBi_2Sn_2$ (Gewichtsverhältnis 207:238:416) bzw. $Pb_2Bi_4Sn_4$ ausgegangen, für die J. Würschmidt[1]) gefunden hatte, daß sie dem ternären Eutektikum sehr nahe steht.

1. Der Bleigehalt dieser Legierung wurde nach unten und nach oben hin geändert und der Reihe nach die Legierungen: $Pb_1Bi_4Sn_4$, $Pb_3Bi_4Sn_4$, $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$, $Pb_9Bi_4Sn_4$ untersucht.

---

[1]) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. 5, 39, 1921.

Die Legierungen wurden zunächst auf Glas gegossen, also nicht wesentlich abgeschreckt und bei einer Temperatur von etwa 80 bis 75° von der Glasplatte losgelöst.

Bei der Abkühlung zeigte sich zunächst auf den Oberflächen der einzelnen Legierungen eine mehr oder weniger große Zahl schwarzer Pünktchen von wechselnder Größe. Dieser Vorgang vollzog sich bei den Legierungen $Pb_2Bi_4Sn_4$ und $Pb_3Bi_4Sn_4$ in der Zeit, in welcher die Temperatur von 80 bis auf 70° sank, bei den Legierungen $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$, $Pb_9Bi_4Sn_4$ während der Abkühlung von 80 bis auf 50°. In größerem Maße trat diese Bildung schwarzer Pünktchen stets nur bei den Legierungen auf, die einen höheren Bleigehalt als das Eutektikum hatten. Eine Ausnahme hiervon machte nur die Legierung $Pb_1Bi_4Sn_4$. Vielleicht kann dieser Vorgang als eine teilweise Auskristallisation von Blei gedeutet werden, die bei der bleiarmen Legierung $Pb_1Bi_4Sn_4$ ganz unterbleibt.

Bei weiterem Sinken der Temperatur bekam die Oberfläche Anzeichen einer Struktur. Die Zahl der Pünktchen vermehrte sich, es bildeten sich außerdem Linien, die ohne irgendwelche Regelmäßigkeit kreuz und quer die noch leidlich spiegelnde Oberfläche durchzogen. Die Umwandlung selbst machte sich durch das allenthalben auf der ganzen Fläche erfolgende Auftreten von kleinen, warzen- oder narbenähnlichen Gebilden erkenntlich. Diese Gebilde vergrößerten sich allmählich und verwandelten schließlich die spiegelnde Oberfläche in eine solche von rauher kristallinischer Struktur.

Die Temperatur, bei der diese Umwandlungserscheinungen einsetzten, war für die oben angeführten Legierungen verschieden. Es ergab sich für:

$Pb_1Bi_4Sn_4$ . . .	71°	$Pb_5Bi_4Sn_4$	etwa 40°
$Pb_2Bi_4Sn_4$ . . .	54° (Eutektikum)	$Pb_7Bi_4Sn_4$	„ 40°
$Pb_3Bi_4Sn_4$ . . .	46°	$Pb_9Bi_4Sn_4$	„ 40°

Die Tabelle zeigt die Abhängigkeit der Temperatur des Umwandlungspunktes vom Bleigehalt der Legierung.

Stark und deutlich prägten sich die Umwandlungserscheinungen in erster Linie beim Eutektikum und der Legierung $Pb_3Bi_4Sn_4$ aus, die sich in ihrer Zusammensetzung vom Eutektikum wenig unterscheidet. Die Zerstörungen des gegossenen Metallspiegels breiteten sich gleichmäßig über die ganze Fläche aus; sie traten auch deshalb besonders gut in die Erscheinung, weil diese beiden Legierungen beim Gusse sehr gute, von Gußfehlern fast freie Metallspiegel lieferten.

Während des Umwandlungsprozesses war bei diesen beiden Legierungen ein Temperaturanstieg bis zu 3° zu beobachten, d. h. die

Umwandlung war mit einer Wärmeentwicklung verbunden. Die Umwandlung selbzt vollzog sich zu ihrem größten Teil während des Temperaturanstieges.

Auch die Legierung $Pb_1Bi_4Sn_4$ zeigte noch sehr deutliche Umwandlungserscheinungen, die sich aber nicht mehr gleichmäßig über die gesamte Spiegelfläche ausdehnten, sondern ein wabenartiges Gebilde entstehen ließen, in dem blanke, polygonartige Flächenstücke unzerstört blieben. Diese dürften vornehmlich aus „Bi“-reichen Mischkristallen bestehen. Eigenartig war jedenfalls, daß bei dieser Legierung nach erfolgter Umwandlung eine stärkere Bildung von größeren schwarzen Punkten und Flecken eintrat, ein Vorgang, der auch beim Eutektikum zu beobachten war, hier aber erst nach Verlauf von $^1/_2$ bis 1 Stunde nach Abkühlung auf die Zimmertemperatur.

Im Gegensatz zu $Pb_2Bi_4Sn_4$ und $Pb_3Bi_4Sn_4$ war ein scharf ausgeprägter Haltepunkt der Temperatur oder ein Temperaturanstieg während des Umwandlungsvorganges nicht vorhanden. Die Umwandlung vollzog sich, während sich die Legierung von 71 auf 49° abkühlte, und zwar befand sich bei 69° etwa nur $^1/_3$ der Spiegelfläche in Umwandlung, bei 54° etwa die Hälfte, bei 49° war der Umwandlungsprozeß über die gesamte Oberfläche der Legierung ausgedehnt.

Die Legierungen mit höherem Bleigehalt $Pb_5Bi_4Sn_4$, $Pb_7Bi_4Sn_4$ und $Pb_9Bi_4Sn_4$ ergaben beim Gießen stets eine mit zahlreichen Gußstörungen versehene, nur teilweise spiegelnde Oberfläche. Die Umwandlungserscheinungen traten nur sporadisch an einzelnen Stellen der Oberfläche auf und blieben zum größeren Teil auf diese Stellen beschränkt.

Ein scharf ausgeprägter Haltepunkt der Temperatur oder ein Temperaturanstieg während der Umwandlung war nicht vorhanden. Schwache Umwandlungserscheinungen traten bei diesen Legierungen bereits auf, wenn sie unter eine Temperatur von 50° abgekühlt wurden; die stärksten Umwandlungserscheinungen zeigten sich aber regelmäßig erst dann, wenn die Temperatur auf etwa 40° gesunken war. Während aber bei den bleiärmeren Legierungen die Umbildung der spiegelnden Oberfläche durchschnittlich in 10 bis 20 Minuten vollendet war, dauerte hier dieser Vorgang bedeutend länger. Selbst nach Verlauf von 12 bis 18 Stunden waren noch schwache Veränderungen der Oberfläche zu beobachten.

Besonders hervorzuheben wäre, daß die Legierung $Pb_5Bi_4Sn_4$ die am wenigsten ausgeprägten Umwandlungserscheinungen zeigte.

Stark abgeschreckte Legierungen. Wurden die Legierungen durch Gießen auf sehr dünne Glimmerscheiben, welche auf einer in einer

Kältemischung liegenden Kupferplatte ruhten, sehr stark abgeschreckt, so zeigte sich allgemein, daß das Erstarrungsgefüge auch bei einer Temperatur unter dem Umwandlungspunkt längere Zeit erhalten blieb, und sich im Verlauf von $^1/_2$ bis zu mehreren Stunden nur langsam umwandelte.

Die Zeit, innerhalb der sich die Umwandlung vollzog, betrug für das Eutektikum, selbst bei stärkster Abschreckung, im Maximum drei bis vier Stunden. Auch wenn die abgeschreckte Legierung längere Zeit unterhalb Zimmertemperatur auf etwa 10° gehalten wurde, trat stets innerhalb dieses Zeitraumes die Umwandlung ein.

Auch die übrigen Legierungen mit relativ niedrigem Bleigehalt $Pb_1Bi_4Sn_4$ und $Pb_3Bi_4Sn_4$ wiesen keine wesentlich längere Umwandlungszeit auf.

Dagegen wurde die Dauer der Umwandlung für die Legierungen mit höherem Bleigehalt auf Tage verlängert. So zeigten sich bei $Pb_5Bi_4Sn_4$ erst nach 48 Stunden stärkere Umwandlungserscheinungen.

Abgeschreckte Legierungen — Erwärmung bis zum Rückumwandlungspunkt. Die Legierungen $Pb_5Bi_4Sn_4$ und $Pb_9Bi_4Sn_4$, die schon bei mäßigerem Abschrecken eine starke zeitliche Verzögerung der Umwandlungserscheinungen zeigten, wurden nun nach dem Abschrecken sofort einer neuerlichen Erwärmung unterworfen. Sofern die Legierung wirklich vollständig unterkühlt war, mußten sich bei neuerlichem Erwärmen über die Umwandlungstemperatur und darauf folgender normaler Abkühlung Umwandlungserscheinungen zeigen.

Die Legierung $Pb_5Bi_4Sn_4$ wurde nach ihrem Abschrecken mehrmals auf 95°, also nahe bis an den Schmelzpunkt des Eutektikums erwärmt. Die Abkühlung brachte wohl geringfügige Veränderungen der Oberfläche, die aber kaum für Umwandlungserscheinungen gehalten werden dürften. Hierauf wurde über den Erstarrungspunkt des Eutektikums erwärmt. Bei 102° verwandelte sich ruckartig der blanke Metallspiegel in eine graue porphyre Oberfläche, die noch vollständig plan blieb, trotz weiterer Temperatursteigerung bis etwa 110°. Vielleicht kann die Erscheinung mit einem teilweisen Schmelzen erklärt werden.

Die jetzt eingeleitete Abkühlung brachte bei 82° eine lebhafte Ausscheidung von kleinen stäbchenartigen Kristallen auf der ganzen Oberfläche. Dabei stieg die Temperatur zunächst um etwa 1° an und behielt während des gesamten Vorganges einen sehr langsamen Abfall auf etwa 70° bei. Von 70° an erfolgte dann die Temperaturabnahme gleichmäßig und stetig. Die Kristallausscheidungen waren bei 64° im wesentlichen beendet.

$Pb_9Bi_4Sn_4$ zeigte im Gegensatz zu $Pb_5Bi_4Sn_4$ nach dem Abschrecken ausgeprägtere Veränderungen der Oberfläche, die auf Umwandlungen zurückzuführen sein dürften. Diese Veränderungen verstärkten sich jedoch nicht, wenn die Legierung nach dem Abschrecken rasch auf 95° erhitzt und dann langsam abgekühlt wurde.

Auf 130° erwärmt, wandelte sich der Spiegel von einer Temperatur von 120° ab langsam in eine graue Oberfläche um, die gleichfalls völlig plan blieb. Die Abkühlung der Legierung brachte dann wieder auch Kristallauscheidungen bei gleichmäßig stetigem Temperaturabfall während der Abkühlung von 89 auf 40°.

Die gleichen Erscheinungen traten bei den Legierungen auf, wenn sie durch Gießen auf eine dicke Glasplatte relativ wenig abgeschreckt wurden. Beim Abheben von der Glasplatte erhielt man statt eines Metallspiegels eine graue porphyre Oberfläche, auf welcher dann bei Abkühlung unter 80° Kristallausscheidungen sichtbar wurden.

2. In zweiter Linie wurde der Zinngehalt der eutektischen Legierung geändert. Es wurden folgende Legierungen untersucht: $Pb_3Bi_4Sn_1$, $Pb_2Bi_4Sn_7$, $Pb_3Bi_4Sn_9$, $Pb_3Bi_4Sn_{15}$.

Die Umwandlungserscheinungen verliefen bei $Pb_3Bi_4Sn_1$ und $Pb_3Bi_4Sn_9$ besonders deutlich, bei $Pb_2Bi_4Sn_7$ waren sie weniger ausgeprägt. Dem Umwandlungsvorgang voraus ging auch hier eine mehr oder weniger starke Punktierung und Strukturänderung der gesamten Oberfläche.

Die Temperatur, bei der die Umwandlungserscheinungen einsetzten, war auch hier für die einzelnen Legierungen verschieden, nur nicht in dem Maße wie bei den bereits besprochenen Legierungen. Es ergab sich für:

$Pb_3Bi_4Sn_1$ . . 40° $Pb_2Bi_4Sn_7$ . . 41° $Pb_3Bi_4Sn_9$ . . 45°

Mit wachsendem Zinngehalt stieg also die Temperatur des Umwandlungspunktes.

Ein Temperaturanstieg während des Umwandlungsprozesses trat bei keiner dieser Legierungen ein, ein schwach angedeuteter Haltepunkt zeigte sich aber bei $Pb_2Bi_4Sn_7$. Bei der Legierung $Pb_3Bi_4Sn_1$ war bei der Abkühlung von 70 auf 40° außerdem eine Ausscheidung von „Bi“-Kristallen zu beobachten.

Abgeschreckte Legierungen. Die Legierung $Pb_2Bi_4Sn_7$ wurde in der gleichen Weise, wie oben angeführt, einem Abschreckungsverfahren unterworfen. Dabei stellte sich fast völlige Unterkühlung ein; Umwandlungserscheinungen waren nach Verlauf von mehreren Tagen noch nicht zu beobachten. Wurde aber die abgeschreckte Legierung neuerdings erwärmt, so traten bei nachfolgender langsamer

Abkühlung Umwandlungserscheinungen auf, die allerdings weniger ausgeprägt waren, als diejenigen, die sich bei der Abkühlung des nicht abgeschreckten Metalles einstellten.

Bemerkenswert wäre noch, daß bei Legierungen mit höherem Zinngehalt, z. B. bei der Legierung $Pb_3Bi_4Sn_{15}$, keine spiegelnde Flächen durch das Gußverfahren erhalten werden konnten.

3. In dritter Linie wurde der Wismutgehalt der eutektischen Legierung verändert und es wurden folgende Legierungen untersucht: $Pb_3Bi_1Sn_4$, $Pb_2Bi_7Sn_4$ und $Pb_3Bi_9Sn_4$.

Dabei zeigte die Legierung $Pb_3Bi_1Sn_4$ keinerlei Umwandlungserscheinungen. Mit Rücksicht auf die besonderen Vorgänge, die beim Erwärmen der Legierung $Pb_5Bi_4Sn_4$ über den Schmelzpunkt des Eutektikums auftraten, wurde auch diese Legierung mehrmalig auf etwa 105° erwärmt und dann wieder abgekühlt. Beim zweitmaligen Abkühlen waren beim Durchgang durch die Temperatur 97° an einzelnen Stellen der Oberfläche Strukturänderungen zu bemerken, die in einem Schmelzen bzw. Erstarren des ternären Eutektikums ihre Ursache haben dürften. Darauf wurde die Legierung bis zu ihrem unteren Schmelzpunkt (137°) erhitzt. Die Oberfläche kam hierbei wohl teilweise zum Schmelzen, blieb aber doch noch vollkommen eben, so daß eine weitere mikroskopische Beobachtung möglich war.

Die Abkühlung brachte auch jetzt keine Umwandlungserscheinungen.

Die Legierungen $Pb_2Bi_7Sn_4$ und $Pb_3Bi_9Sn_4$ zeigten hingegen wieder einen deutlich und scharf ausgeprägten Umwandlungsprozeß. Der Umwandlung selbst ging eine kräftige Ausscheidung von Bi-Kristallen voraus bei Abkühlung von 59 auf 50° (Fig. 3). Daran anschließend begann zwischen 49 und 45° die Umwandlung (Fig. 4). Die Temperatur zeigte aber während des Vorganges weder einen Haltepunkt noch einen Anstieg, sondern fiel gleichmäßig und stetig weiter. Der Umwandlungsvorgang selbst erreichte zum größten Teil bei 39° seinen Abschluß (Fig. 5 und 6). Schwache Umwandlungserscheinungen zeigten sich auch noch nach der Abkühlung auf die Zimmertemperatur [1]).

Zu erwähnen wäre hier noch, daß die starken Wismutkristallisationen keineswegs Steigerungserscheinungen sind, denn sie verliefen in genau gleicher Weise, ob das Metall mit seiner Spiegelfläche nach oben oder nach unten abgekühlt wurde. Ganz in der gleichen Weise würden die Auskristallisationen der bereits besprochenen Legierungen

[1]) Fig. 3 mit 5 ist mit dem Objektiv Nr. 3 (138fache Vergrößerung) des Seitzschen Metallmikroskops aufgenommen. Fig. 6 ist eine Übersichtsaufnahme mit dem Mikrossummar von 42 mm Brennweite (36fache Vergrößerung).

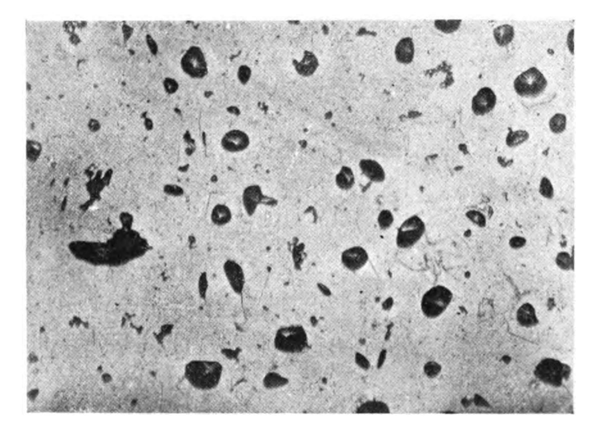


Fig. 3.

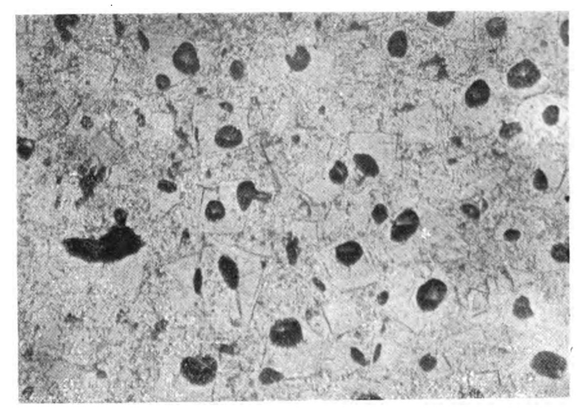


Fig. 4.

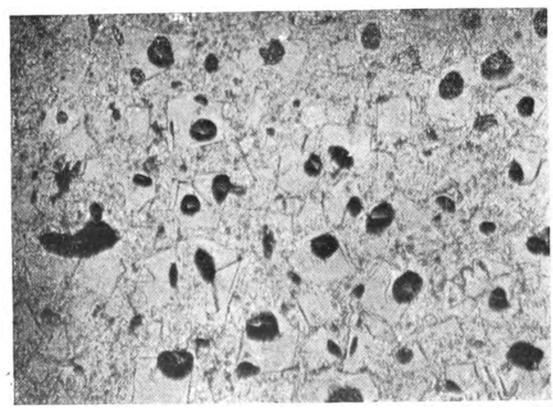


Fig. 5.

untersucht. Auch hier verlief der Vorgang ohne Unterschied, gleichgültig, ob die spiegelnde Fläche nach oben oder unten lag.

4. Abschließend wurden endlich noch die binären Eutektika $PbSn_3$, Pb_3Bi_4, Bi_2Sn_3 hinsichtlich etwa vorhandener Umwandlungsvorgänge unterhalb ihres Erstarrungspunktes untersucht.

Dabei wiesen die Eutektika $PbSn_3$ und Bi_2Sn_3 in keiner Weise irgendwelche Veränderungen ihrer Oberfläche während der Abkühlung unterhalb ihres Erstarrungspunktes auf.

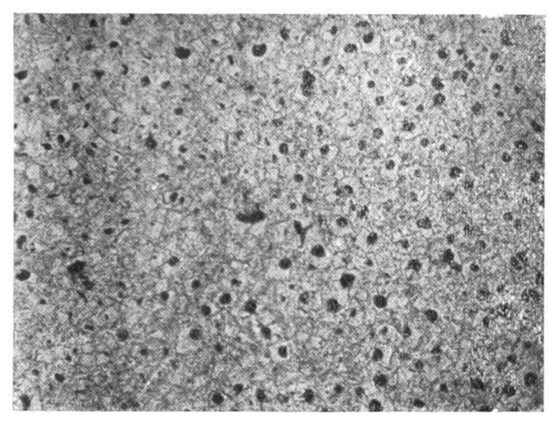


Fig. 6.

Bei Pb_3Bi_4 traten geringe Strukturveränderungen der Oberfläche bei etwa 70° ein; sie dürften aber, wenn nicht rein thermische Untersuchungen entsprechende Knicke in den Abkühlungskurven liefern, nicht als Umwandlungsvorgänge anzusprechen sein.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Die Umwandlungserscheinungen, die beim ternären Eutektikum Blei-Wismut-Zinn von Herrn Prof. Dr. Hauser nachgewiesen wurden, zeigen sich auch bei allen übrigen Dreistoffsystemen dieser Komponenten. Eine wohl nur scheinbare Ausnahme hiervon macht die wismutarme Legierung $Pb_3Bi_1Sn_4$.

2. Von den binären Legierungen zeigen vielleicht nur die Blei-Wismut-Legierungen Umwandlungserscheinungen. Darüber werden aber nur thermische Untersuchungsmethoden endgültige Entscheidung bringen.

3. Die Temperatur, bei welcher die Umwandlung eintritt, ist von der Zusammensetzung der Legierung abhängig. Eine deutlich ausgeprägte Abhängigkeit vom Bleigehalt ist erkennbar. Eine Ver-

änderung des Zinngehaltes zieht nur geringe Veränderungen der Umwandlungstemperatur nach sich.

Da nach den Untersuchungen von E. Cohen und Th. Moesveld[1]) und ebenso nach den metallographischen Beobachtungen von H. Richter[2]) wahrscheinlich Wismut zwei allotrope Modifikationen bildet, wobei der Umwandlungspunkt bei 75° gelegen ist, lassen sich die Ergebnisse 1 bis 3 dahin deuten, daß der Umwandlungspunkt von Wismut durch den Zusatz von Blei und Zinn nach tieferen Temperaturzonen herabgedrückt wird. Das Herunterdrücken des Wismutumwandlungspunktes ist in erster Linie vom Bleigehalt der Legierung abhängig.

4. Die nahezu eutektischen Gemische kühlen sich ohne wesentliche Veränderungen ihrer Oberfläche bis zum Umwandlungspunkt ab. Bei den Legierungen, die eine Komponente in größerem Überschuß gegen die eutektische Zusammensetzung enthalten, treten vor Eintritt des Umwandlungsprozesses Kristallausscheidungen ein.

5. Durch Abschrecken der Legierungen lassen sich mehr oder weniger vollständige Unterkühlungen hervorrufen, die den Umwandlungsprozeß stark verzögern oder verhindern.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Wiedemann in Erlangen, sowie Herrn Prof. Dr. Hauser in Rathenau und Herrn Prof. Dr. Frank in Weihenstephan für ihr reges Interesse bestens danken.

---

[1]) E. Cohen und Th. Moesveld: ZS. f. phys. Chem. 85, 431, 1913.

[2]) H. Richter: Dissertation Erlangen 1921 (noch ungedruckt).

Röntgenographische Bestimmung der Struktur gewalzter Metallfolien.

I. Mitteilung.

Von **H. Mark** und **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1923.)

I. Zweck und Mittel der Untersuchung.

Einleitung. Spannt man ein polykristallines Material über seine Elastizitätsgrenze an, so vollzieht sich der Spannungsausgleich durch eine plastische Deformation, welche — speziell bei den Metallen — von Änderungen der mechanischen Eigenschaften des Materials begleitet ist, und es entsteht das Problem [1], den Mechanismus des Deformationsvorganges polykristalliner Medien soweit zu untersuchen, daß die Verschiedenheit der Eigenschaften des Ausgangs- und Endmaterials daraus erklärlich wird.

Da die natürlichen Fasern (Seide, Cellulose, Muskel, Nerven usw.) ebenfalls als polykristalline Substanzen erkannt worden sind [2], erstreckt sich diese Fragestellung auch auf die an ihnen beobachteten Deformationsvorgänge. Mangels einer genauen Kenntnis des Gitters, in welchem die organischen Stoffe in diesen Fasern kristallisieren, schien es aber zweckmäßig, den Deformationsprozeß zunächst an einem leicht zugänglichen Modell mit bekanntem Gitter zu studieren. Dies geschah auf Anregung von M. Polanyi für den einfachsten Fall der Deformation durch Hartziehen (Dehnung) an polykristallinen Metalldrähten [3]. Dabei hat sich gezeigt, daß der Spannungsausgleich im wesentlichen durch Deformation der Einzelkörner vor sich geht und die gestellte Frage läßt sich somit dahin einschränken, den Mechanismus des Spannungsausgleiches im Korn festzustellen und aus ihm die Änderung der Eigenschaften zu verstehen.

Versuche mit Einkristallen aus Zink, welche eine etwa 1000 fache Vergrößerung der Körner von polykristallinem Zink darstellen und an welchen sich der Dehnungsvorgang direkt beobachten ließ, haben gezeigt [4], daß zufolge der Gitterstruktur der Spannungs-

[1] M. Polanyi, Die Naturwissenschaften **10**, 411, 1922.
[2] Herzog, Jancke, ZS. f. Phys. **3**, 196, 1920.
[3] Ettisch, Polanyi, Weissenberg, ebenda **7**, 181, 1921.
[4] Mark, Polanyi, Schmid, ebenda **12**, 58, 1922.

ausgleich sich nicht in der Kraftrichtung, sondern längs kristallographisch ausgezeichneter Ebenen (Gleitflächen) und in diesen wieder nur in bestimmten kristallographischen Richtungen (Gleitrichtungen) dadurch vollzieht, daß sich Gleitschichten ausbilden, welche zunächst in der Gleitrichtung abgleiten und sich dann in die Kraftrichtung umbiegen, so daß schließlich diese ausgezeichneten kristallographischen Gleitrichtungen in die Kraftrichtung fallen. Überträgt man diese Erfahrungen auf polykristallines Material, was durch röntgenographische Untersuchungen gestützt erscheint, so kommt man zu der Anschauung, daß die beim Hartziehen von solchem Material parallel zur Zugrichtung eingestellten niedrig indizierten Richtungen die Gleitrichtungen sind, welche durch eine „Biegegleitung“ in diese Lage eingerenkt werden. Unter Voraussetzung der Zuverlässigkeit dieser Übertragung, deren direkter experimenteller Beweis allerdings noch aussteht[1]), eröffnet das Studium der Gitterlagen in gedehnten polykristallinen Drähten also die Möglichkeit, diejenigen kristallographischen Richtungen aufzufinden, welche sich physikalisch als Gleitrichtungen betätigen; die Gleitebenen bleiben aber dabei unbestimmt und man kann lediglich feststellen, daß sie der Zone der Gleichrichtung angehören müssen.

Weitergehende Aufklärung gibt der Deformationsprozeß des Walzens; man wird annehmen müssen, daß hier nicht nur die Gleitrichtungen parallel zu den Kraftrichtungen eingerenkt, sondern auch die Gleitebenen sich der Walzebene parallel stellen werden; eine quantitative Kennzeichnung der Gitterlagen gewalzter Metallfolien führt also zur Bestimmung der Gleitebenen und Gleitrichtungen, welche sich bei diesem Deformationsprozeß betätigen. Als Voraussetzung geht dabei auch hier lediglich die Annahme ein, daß die Deformation durch eine Biegegleitung in den Körnern mitbedingt ist.

Daß in gewalzten Metallfolien in der Tat eine höhere Ordnung der Gitterlagen besteht als in hartgezogenen Drähten, hat der eine von uns schon aus den in der Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnissen[2]) verschiedener Forscher sowie aus einigen ihm von Frau Dr. M. Eggert freundlichst überlassenen Diagrammen geschlossen; eine weitere Untersuchung[3]) führte im Rahmen allgemeiner geometrischer Überlegungen zur genauen Kennzeichnung der Gitter-

---

[1]) Mark, Polanyi, Schmid, l. c., S. 112.

[2]) Literaturangaben siehe bei K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922; ein dort fehlendes Zitat wird hiermit nachgetragen: K. E. F. Schmidt, Beugung der Röntgenstrahlen in Metallen, Phys. ZS. **17**, 554, 1916.

[3]) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922.

ordnung, bezüglich der Symmetrieelemente in gewalzten Folien, sowie der dabei zu erwartenden Diagramme; es konnte festgestellt werden, daß Walzrichtung, Foliennormale und die zu beiden senkrechte Querrichtung bezüglich der Gitterlagen digonale Achsen sind und daß senkrecht zu ihnen drei Symmetrieebenen liegen. — In dem Schema aller Anordnungsmöglichkeiten von Gitterlagen wird die in Folien gefundene als Anisotropieklasse 4 (geradzählige Doppelpyramidenklasse), die Faserstruktur der hartgezogenen Drähte als Anisotropieklasse 7 (Doppelkegelklasse) bezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun für eine Reihe flächenzentrierter Metalle Ag, Au, Pt, Cu, Al die Gitterlagen in gewalzten Folien mit Hilfe der in vorangegangenen Mitteilungen erwähnten Methoden quantitativ aus den Röntgendiagrammen bestimmt werden.

Material. Als Untersuchungsmaterial dienten von der Firma W. C. Heraeus gewalzte Folien aus Al, Ag, Cu, Au und Pt, welche eine Dicke von 0,01 bis 0,015 mm hatten. Die Walzebene zeigte — besonders deutlich im Mikroskop — ein System paralleler Streifen und Kratzer, wie sie erfahrungsgemäß beim Deformationsprozeß von den Stahlwalzen in das Material eingedrückt werden; durch sie läßt

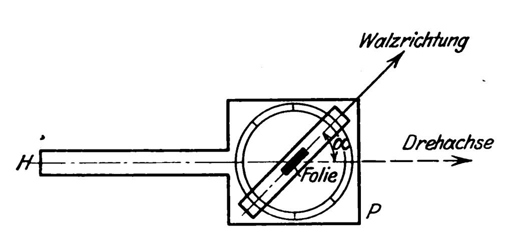


Fig. 1. Anordnung zur Durchstrahlung von Folien unter beliebigen Winkeln zur Walz- bzw. Querrichtung.

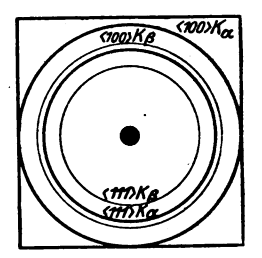


Fig. 2. Schematisches Debye-Scherrer-Diagramm von Ag.

sich die Walzrichtung scharf festlegen. Um die Folie in beliebiger Richtung durchleuchten zu können, benutzten wir eine Vorrichtung, welche in Fig. 1 dargestellt ist. Um die horizontale Achse *H* ist eine dünne Metallplatte *P* drehbar, welche ein mit Kreisteilung versehenes Loch hat. Vor diesem wird die auf einem Pappstreifen aufgeklebte Folie befestigt. Will man nun die Folie unter beliebigen Winkeln φ_W und φ_Q zur Walz- bzw. Querrichtung durchleuchten, so kann man dies durch geeignete Wahl der Winkel α und β erreichen; hierbei ist α der Winkel, den die Walzrichtung mit der Achse *H* einschließt, während β angibt, um wieviel Grade die Platte *P* um

die Achse H gegen den horizontalen auf H senkrechten Röntgenstrahl geneigt ist. Es ist dann

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\cos \varphi_W}{\cos \varphi_Q}$$

und

$$\cos \beta = \sqrt{\cos^2 \varphi_W + \cos^2 \varphi_Q}.$$

Sämtliche untersuchten Metalle kristallisieren kubisch holoedrisch; der Elementarkörper ist ein flächenzentrierter Würfel.

Strahlung. Die verwendete Strahlung stammte von der Cu-Antikathode einer Siegbahnschen [1]) Metallröhre, welche bei einem Betrieb von 60 Kilovolt und 15 Milliamp. neben der Bremsstrahlung das K-Dublett der charakteristischen Cu-Strahlung

$$(\lambda_{K_\alpha} = 1{,}54 \text{ Å.-E.} \quad \text{und} \quad \lambda_{K_\beta} = 1{,}40 \text{ Å.-E.})$$

mit hinreichender Intensität lieferte.

Auswertung der Diagramme. Bei Durchleuchtung eines Haufens völlig ungeordnet liegender Kristalle (z. B. Ag-Körner) erhält man auf einer senkrecht in den Strahlengang gestellten Platte ein Debye-Scherrer-Diagramm, wie es schematisch in Fig. 2 wiedergegeben ist.

Die beiden starken Kreise rühren von der Reflexion der K_α-Strahlung, die beiden schwachen von der K_β-Strahlung an den Oktaeder- ($<111>$) und Würfelebenen ($<100>$) her [2]). Sind in dem durchstrahlten Aggregat nicht alle Gitterlagen vorhanden, so fehlen auch im Diagramm die entsprechenden Teile der Debye-Scherrer-Kreise, so daß diese in Punkte oder Kreisbogenstreifen aufgelöst erscheinen.

Die quantitative Bestimmung der Gitterlagen aus diesen Punkt- und Streifendiagrammen geschieht am einfachsten mit Hilfe des geometrischen Konstruktionsschemas der Lagenkugel und der Reflexionskreise [3]). Das Beugungszentrum wird als Mittelpunkt einer Lagenkugel gewählt; jeder Punkt P dieser Kugel als Repräsentant jener Netzebenenparallelschar angesehen, deren Normale die Kugel in P durchstößt. Da nach dem Braggschen Reflexionsgesetz eine Netzebenenschar mit dem Identitätsabstand $D_{<hkl>}$ nur reflektieren kann, wenn sie unter dem Gleitwinkel

$$\gamma_{D\lambda} = \arcsin \frac{\lambda}{2 D_{<hkl>}}$$

---

1) A. Hadding, ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.

2) Wir verwenden im folgenden die Bezeichnung von P. Niggli für einen Ebenenkomplex $< >$, für Richtungen [ ] und für eine bestimmte Ebenenparallelschar ( ).

3) M. Polanyi, ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921; M. Polanyi u. K. Weissenberg, ebenda **9**, 123, 1922; **10**, 41, 1922.

zum einfallenden Strahl steht, muß ihre Normale vom Einstichpunkt A dieses Strahles einen sphärischen Abstand von $90 - \gamma_{D\lambda}$ haben. Alle und nur die bei der Wellenlänge λ reflexionsfähigen Lagen der Netzebenenschar $<hkl>$ sind somit dadurch gekennzeichnet, daß ihre Normalen die Lagenkugel längs eines Parallelkreises durchstoßen, der A als Pol und $90 - \arcsin \frac{\lambda}{2D}$ als Poldistanz hat. Man nennt ihn den Reflexionskreis. In Fig. 3 ist er für die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederfläche des Ag bei $\lambda = 1{,}54$ Å.-E. eingezeichnet; da man ihn mit dem Einstichpunkt A fest verbunden zu denken hat, kann man ihn über die Lagenkugel schieben, indem man den Einstichpunkt verschiebt. Man kann so die ganze Lagenkugel in bezug auf die Verteilung der Repräsentationspunkte P absuchen und erhält dadurch ein Bild über die Verteilung der Netzebenenlagen im Material.

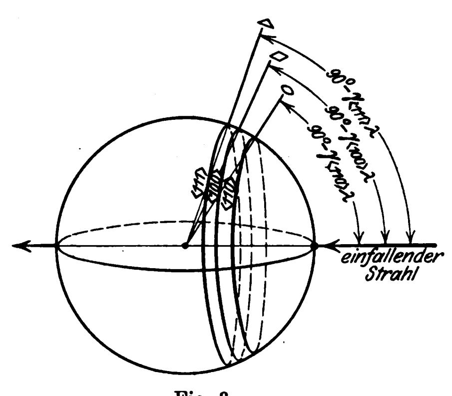


Fig. 3.
Einfallender monochromatischer Strahl mit den zu den Netzebenen $<111>$, $<100>$ und $<110>$ gehörigen Reflexionskreisen.

In Fig. 4 ist der Reflexionsvorgang an drei Parallelscharen von Oktaederebenen schematisch durchgeführt; ihre Lote durchstechen also

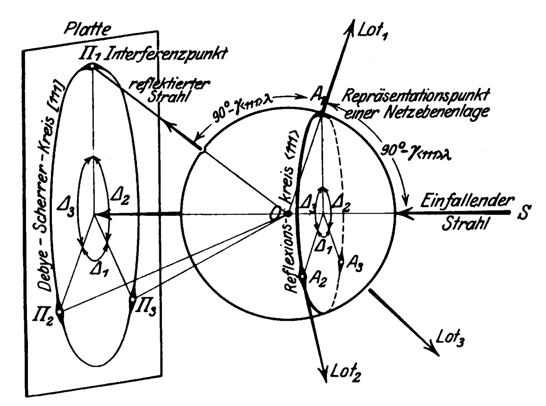


Fig. 4. Identifizierung des Reflexionskreises mit dem Debye-Scherrer-Kreis. $SOA_1\Pi_1$, $SOA_2\Pi_2$ und $SOA_3\Pi_3$ liegen in einer Ebene, welche den einfallenden und reflektierten Strahl, sowie das Lot enthält; in jeder dieser drei Ebenen spielt sich ein Reflexionsvorgang an einer Oktaederebene ab; der Debye-Scherrer-Kreis gibt daher ein winkeltreues Abbild des Reflexionskreises.

den Reflektionskreis, und zwar in den Punkten A_1, A_2 und A_3; die an ihnen reflektierten Strahlen erzeugen auf dem $<111>$-Diagrammkreis

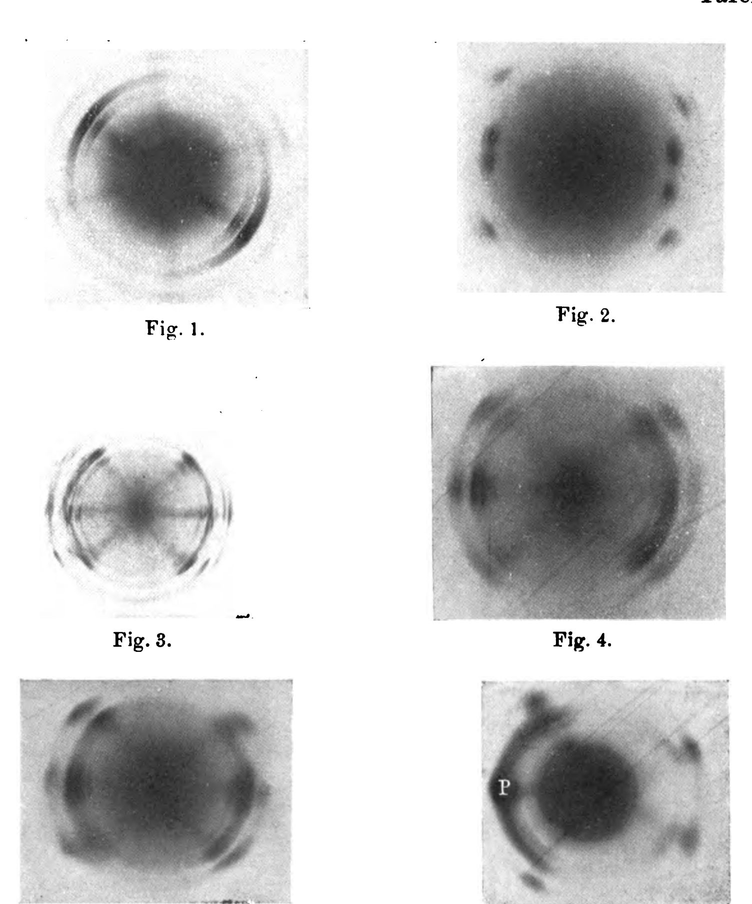


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 1. Orientierende Aufnahme einer Ag-Folie. Die Durchleuchtungsrichtung war parallel der Foliennormalen; der Äquator dieses Diagramms ist in Fig. 7 des Textes schematisch dargestellt und die Lage einer Raumdiagonalen ([111]-Richtung) parallel zur Querrichtung sowie eine Streuung dieser Lage von etwa $\pm\ 20^0$ entlang des Äquators daraus abgeleitet.

Fig. 2. Orientierende Aufnahme einer Cu-Folie. Durchleuchtung parallel zur Foliennormalen. Deutung wie bei Fig. 1. Die Aufspaltung der Punkte am Äquator läßt darauf schließen, daß die Einstellung dieser [111]-Richtung nicht exakt ist.

Fig. 3. Orientierende Aufnahme einer Pt-Folie in Richtung der Foliennormalen; die Deutung erfolgt wie bei Fig. 1. Die Interferenzflecke auf diesem Bild zeigen eine merkwürdig anomale Zerfransung, welche man in bearbeiteten Metallen häufig findet, deren Deutung uns aber bisher nicht gelungen ist.

Fig. 4. Orientierende Aufnahme einer Au-Folie parallel zur Foliennormalen durchleuchtet; Deutung wie bei Fig. 1.

Fig. 5. Orientierende Aufnahme einer Al-Folie parallel zur Foliennormalen; Deutung wie bei Fig. 1.

Fig. 6. Aufnahme einer Ag-Folie zur Sicherstellung des aus der orientierenden Aufnahme abgeleiteten Befundes; die Querrichtung ist 70^0 gegen den Strahl geneigt (vgl. Fig. 8 des Textes), so daß die auf ihr senkrechte Oktaederebene zur Reflexion gelangt und am Äquator den Punkt P erzeugt. Sein Auftreten im Diagramm beweist also, daß tatsächlich eine Raumdiagonale parallel der Querrichtung liegt.

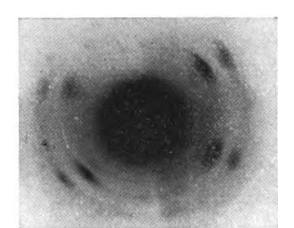


Fig. 1.

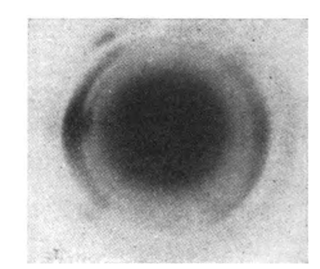


Fig. 2.

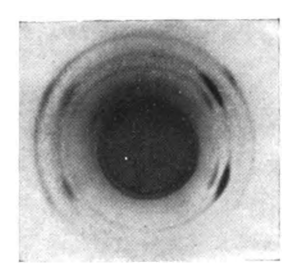


Fig. 3.

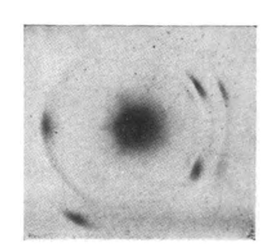


Fig. 4.

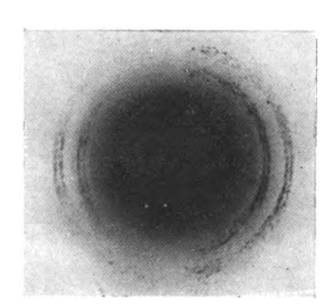


Fig. 5.

Fig. 1. Ag-Folie parallel zur Querrichtung, also parallel einer [111]-Richtung durchleuchtet. Ein Vergleich dieses Bildes mit Fig. 9 des Textes läßt erkennen, daß diese Aufnahme die Festlegung der drei noch unbekannten [111]-Richtungen und damit die Festlegung des ganzen Gitters gestattet.

Fig. 2. Das Diagramm wurde bei Durchleuchtung einer Ag-Folie unter $\beta = 80^0$ erhalten. Der starke Punkt links zeigt, daß bei einer Abweichung von 10^0 von der Querrichtung noch sehr deutlich Raumdiagonalen am Äquator vorhanden sind; aus dem rechten schwachen Punkt sieht man, daß bei 30^0 Abweichung von der Querrichtung bereits viel weniger [111]-Richtungen den Äquator durchstoßen. Das Bild gibt also Aufschluß über das Abklingen der Streuung von 10 bis 30^0.

Fig. 3. Au-Folie parallel zur Querrichtung durchleuchtet zeigt dieselben Verhältnisse wie Ag-Folie (vgl. Fig. 1 der Tafel II).

Fig. 4. Cu-Folie unter $\beta = 70^0$ durchleuchtet zeigt dieselben Verhältnisse wie Ag-Folie (vgl. Fig. 6 der Tafel I).

Fig. 5. Rekristallisierte (einige Sekunden auf etwa 800^0 erhitzte) Ag-Folie in der Querrichtung durchleuchtet. Man sieht, daß die deutlichen Punkte der Fig. 1 der Tafel II sich in Kreisbögen aufgelöst haben. Die Struktur ging also bei der Rekristallisation teilweise verloren.

die drei Interferenzflecke Π_1, Π_2 und Π_3. Die Konstruktion zeigt, daß die Winkel Δ_1, Δ_2, Δ_3 sich identisch im Diagramm wiederfinden müssen, daß also der Debye-Scherrer-Kreis ein winkeltreues Bild des Reflexionskreises, die Schwärzungsverteilung entlang des ersteren die Verteilung der Durchstoßpunkte längs des letzteren angibt. Damit ist die räumliche Deutung der Diagramme konstruktiv gegeben, denn jedem Punkt eines Diagrammkreises ist eindeutig ein bestimmter Punkt des Reflektionskreises zugeordnet, welch letzterer wieder der Repräsentant der Netzebenennormalen derjenigen Parallelschar ist, die den Diagrammpunkt erzeugt.

II. Gitterlagen in gewalzter Ag-Folie.

Verwendete Methode. (Durchleuchtung parallel einer Raumdiagonalen.) Als Koordinatensystem verwenden wir das rechtwinkelige Achsenkreuz: Walzrichtung, Foliennormale und die zu beiden senkrechte Querrichtung.

Will man die Lage des Gitters eines Ag-Kornes relativ zu diesen Achsen kennzeichnen, so wird man die Lage seines Elementarwürfels angeben, was in diesem Falle am einfachsten dadurch geschieht, daß man die Raumdiagonalen (Lote auf die Oktaederebenen) zu den Achsen orientiert. Die besondere Einfachheit dieser Bestimmung liegt darin begründet, daß der Winkel zwischen zwei Raumdiagonalen (70° 31′ 44″) fast gleich ist dem Komplement des Gleitwinkels $\left(\arcsin \frac{\lambda}{2 D_{<111>}}\right)$ der Oktaederebene bei den untersuchten Metallen für $\lambda = 1{,}54$ Å.-E.[1]). Wenn man daher in Richtung einer Raumdiagonalen durchleuchtet, so liegen die drei auf dieser Raumdiagonalen nicht senkrechten Oktaederebenen gerade unter ihrem Reflexionswinkel und werden daher im Diagramm sichtbar. Durchblickt man nun den Elementarwürfel (E) eines Kornes in Richtung einer Raumdiagonalen, so liegen von den Durchstoßpunkten der vier Raumdiagonalen (s. Fig. 5) durch die Lagenkugel 3 in den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes, während der vierte der Pol des durch die anderen drei gehenden Parallelkreises ist; seine Poldistanz ist gleich 70° 31′ 44″, also etwa 70°. Läßt man nun Strahlen von der Wellenlänge $\lambda = 1{,}54$ Å.-E. im Punkt P, also parallel zu einer Raumdiagonalen einfallen, so zeigt ein Vergleich der Fig. 4 und 5 die Identität des Reflexionskreises

[1]) Dieser an sich zufällige Zusammenhang gewinnt erhöhte Bedeutung durch die Tatsache, daß er auch für Au, Al, Cu, Pt mit genügender Annäherung besteht und in anderen Fällen sich durch geeignete Wahl der eingestrahlten Wellenlänge für jedes kubisch kristallisierende Metall herstellen läßt.

der Oktaederebenen mit dem genannten Parallelkreis. Mit Hilfe einer solchen Durchleuchtung, bei welcher auf dem < 111 >-Kreis die drei zu einer Gitterlage gehörigen Raumdiagonalen in den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes sichtbar werden, ist nun gemäß Fig. 4

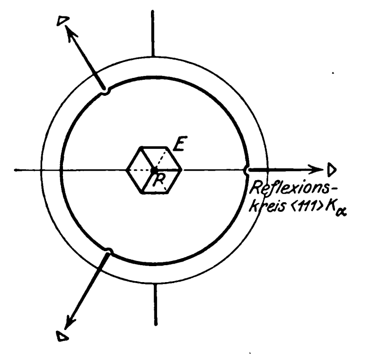


Fig. 5.
Der im Zentrum der Lagenkugel gezeichnete Elementarwürfel E wird parallel zu einer Raumdiagonalen durchblickt, deren Durchstoßpunkt P durch die Lagenkugel gleichzeitig der Pol des eingezeichneten Reflexionskreises ist. Dieser Reflexionskreis wird von den drei anderen Raumdiagonalen in den Ecken eines gleichseitigen Dreieckes durchstoßen. Da diese Raumdiagonalen dreizahlige Achsen sind, werden sie mit dem Symbol △ bezeichnet.

die Lage der reflektierenden Oktaederebenen und damit die Lage des Gitters selbst bestimmt.

Durchführung an Ag. Bei der praktischen Durchführung dieser Methode handelt es sich also zuerst darum, die Lage irgend einer

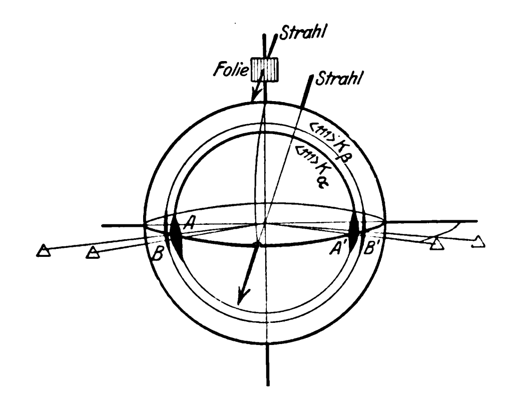


Fig. 6.
Diese Figur gibt eine schematische Darstellung der Anordnung bei der orientierenden Aufnahme, sowie die graphische Deutung des dabei erhaltenen Diagramms auf der Lagenkugel.

Raumdiagonale aufzusuchen, um dann das beschriebene Verfahren anwenden zu können. Es wurde daher zunächst eine orientierende Aufnahme — Strahl parallel zur Foliennormalen — gemacht, deren Diskussion nunmehr durchgeführt werden soll. Tafel I, Fig. 1 zeigt das erhaltene Diagramm. Die Identifizierung der < 111 >-Diagrammkreise mit den < 111 >-Reflexionskreisen und die daraus bestimmten Lagen der Raumdiagonalen zeigt Fig. 6; man sieht, daß an den zwei symmetrisch gelegenen Punkten A und A' Raumdiagonalen den Äquator durchstoßen; sonst ist der Reflexionskreis leer. Dieser Befund wird

durch Betrachtung des von der K_β-Linie erzeugten Diagrammkreises vervollständigt und Durchstoßpunkte von [111]-Richtungen B' und B nachgewiesen.

Zur Diskussion des Radialdiagrammes endlich haben wir die einzelnen Radien als Reflexionen des kontinuierlichen Bremsstrahlspektrums an den dichtest belegten Netzebenen (Oktaeder- und Würfelebene) aufzufassen und einer bestimmten dieser Ebenen zuzuordnen. Als Anhaltspunkt für diese Zuordnung kann man die Lage der Absorptionsbandkante des Ag bei $\lambda = 0{,}40$ Å.-E. verwenden, welche

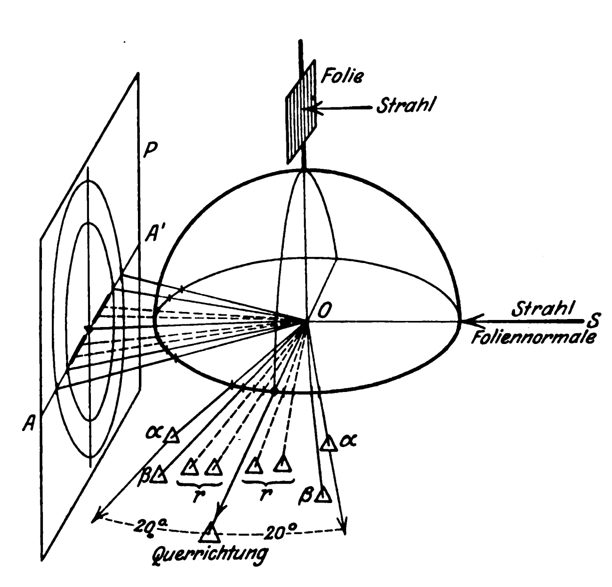


Fig. 7.
Die Zeichenebene dieser Figur steht senkrecht auf der der Fig. 6. Auf der Platte P ist der ganze Äquator AA' des Diagrammes der Tafel I, Fig. 1 schematisch eingezeichnet. Als Winkelhalbierende zwischen dem einfallenden Strahl S und je einem der reflektierten Strahlen sind die Raumdiagonalen eingetragen, und zwar sind die zu den Reflexionen der K- und K_β-Linien gehörigen mit α und β, die zum Radialdiagramm gehörigen mit r bezeichnet.

ein sehr hartes „monochromatisches Diagramm" in Form unscharfer Interferenzmaxima auf den Radien erzeugt. Auf dem in der horizontalen Mittellinie gelegenen Radius liegt dieses Maximum bei 6° 8'; was nach der Braggschen Beziehung der Reflexion einer Oktaederebene entspricht. Wir können somit annehmen, daß der ganze Radius Oktaederebenen zuzuordnen ist, deren Lage gemäß Fig. 7 leicht bestimmt werden kann. Diese Figur bildet eine Ergänzung der Fig. 6 und gibt eine schematische Darstellung der Lage der auf die horizontale Mittellinie des Diagramms reflektierenden Oktaederebenen. Der einfallende Strahl und die reflektierten Strahlen sowie die auf der Platte erzeugten Punkte liegen in der Äquatorebene der Lagenkugel, ihre Winkelhalbierenden geben die Lage der Raumdiagonalen an. Man erkennt, daß parallel zur Querrichtung eine Raumdiagonale liegt und daß rechts und links davon mindestens bis zu 20° Raumdiagonalen

den Äquator durchstoßen. Aus der orientierenden Aufnahme läßt sich also schließen, daß in der gewalzten Ag-Folie eine Raumdiagonale in einer ausgezeichneten Lage — nämlich parallel zur Querrichtung — eingestellt ist. Vor einer Verwendung dieses Resultates zur Bestimmung der Gitterlage schien es uns aber wünschenswert [1]), diesen aus dem Radialdiagramm abgelesenen Befund, durch Weiterführung der experimentellen Untersuchung mit Hilfe monochromatischer Diagramme in unabhängiger Weise zu prüfen.

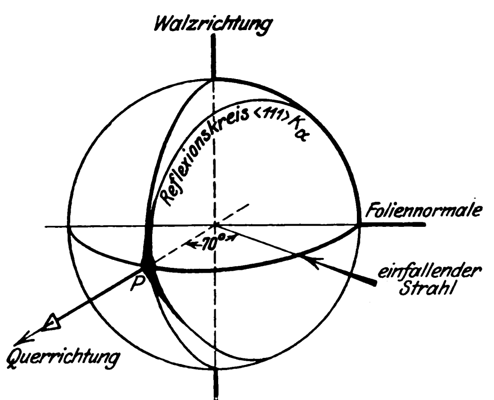


Fig. 8.
Diese Figur geht aus Fig. 7 dadurch hervor, daß man den einfallenden Strahl längs des Äquators um 20° verschiebt. Der <111>-Diagrammkreis der Fig. 6, Tafel I, ist auf den Reflexionskreis übertragen und liefert darauf den Punkt P. Ein Vergleich mit Fig. 7 (der Winkel $SO\alpha$ ist ebenfalls 70° bzw. 180—70°) zeigt, daß dieser Punkt Repräsentationspunkt einer Raumdiagonalen ist.

Zu diesem Zwecke wird die senkrecht zur Querrichtung liegende Oktaederebene unter ihrem Gleitwinkel, die Querrichtung selbst also unter 70° zum Strahl gestellt; das erhaltene Diagramm ist in Tafel I, Fig. 6, abgebildet, seine geometrisch-konstruktive Deutung in Fig. 8 gegeben.

Der am Äquator gelegene Punkt P beweist nun direkt, daß eine Raumdiagonale parallel zur Querrichtung — also in ausgezeichneter Lage in bezug auf den Spannungstensor der Beanspruchung — eingestellt ist [2]).

Die Weiterführung der Untersuchung nach der auf S. 333 angegebenen Methode geschah durch Belichten der Folie parallel zu der gefundenen Raumdiagonalen, also parallel zur Querrichtung. Tafel II, Fig. 1, zeigt das erhaltene Diagramm, Fig. 9 seine Deutung auf der Lagenkugel [3]). Man erkennt, daß die Interferenzpunkte in den Ecken

---

[1]) Besonders deshalb, weil das Radialdiagramm in der Umgebung des Durchstoßpunktes sehr undeutlich wird bzw. fehlt.

[2]) Auf die übrigen Interferenzpunkte soll später noch eingegangen werden.

[3]) Die in der vertikalen Mittellinie gelegenen Interferenzpunkte sind im Originaldiagramm durch die Absorption der Folie so geschwächt, daß sie in der Reproduktion nicht sichtbar sind.

zweier spiegelbildlich gelegener gleichseitiger Dreiecke liegen; die Vermessung ergibt, von der vertikalen Mittellinie aus gerechnet, die Werte

$$\delta = 0^{\circ}, +120^{\circ}, -120^{\circ}$$

und

$$\delta = +60^{\circ}, -60^{\circ}, +180^{\circ}$$

mit einer Streuung von etwa 8°. Damit sind konstruktiv zwei zueinander spiegelbildliche Lagen des Gitters zu den Koordinatenachsen orientiert; die kristallographische Indizierung der Walzebene, sowie der Achsen läßt sich nunmehr leicht angeben. Aus Fig. 9 folgt, daß die Walzebene zwei Raumdiagonalen jeder Gitterlage enthält; die parallel zur Querrichtung liegende sei mit [111], die bei B liegende mit $[11\bar{1}]$ bezeichnet. Dann folgt für die Indizes (hkl) der Walzebene

$$1h + 1k + 1l = 0$$
$$1h + 1k - 1l = 0,$$

somit

$$l = 0, \quad h = -k = 1.$$

Die Walzebene ist also eine Rhombendodekaederebene $(1\bar{1}0)$ und daher die Foliennormale eine Flächendiagonale $[1\bar{1}0]$.

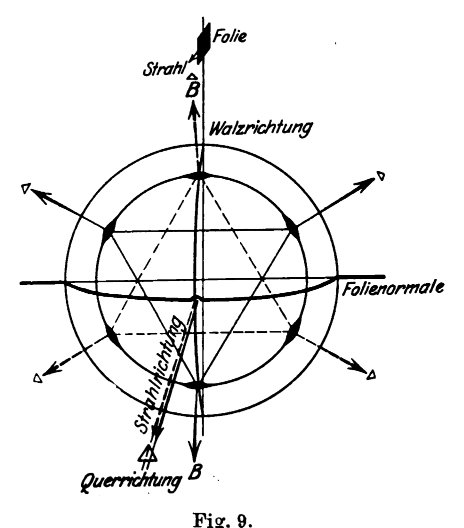


Fig. 9.
Die Identifizierung des Diagrammkreises der Fig. 1, Tafel II, mit dem Reflexionskreis dieser Figur zeigt, daß in den Ecken zweier spiegelbildlich gelegener gleichseitiger Dreiecke Raumdiagonalen durchstechen.

Zur Bestimmung der Indizes $[uvw]$ der Walzrichtung berücksichtigt man, daß sie senkrecht zur Querrichtung, also senkrecht zu [111] und senkrecht zur Foliennormalen, also senkrecht zu $[1\bar{1}0]$ liegt. Man hat dann

$$1u + 1v + 1w = 0 \qquad u = v = 1$$
$$1u - 1v + 0w = 0 \qquad -w = 2.$$

Die Walzrichtung ist also eine $[11\bar{2}]$-Richtung. Die gefundenen Verhältnisse sind in Fig. 10 dargestellt.

Hierdurch sind zwei ausgezeichnete, spiegelbildlich einander entsprechende Gitterlagen in der Folie festgelegt; zur Weiterführung der Untersuchung greifen wir nochmals auf die orientierende Aufnahme zurück.

Diese hat gezeigt (vgl. S. 335), daß nicht nur in der Querrichtung, sondern auch mindestens bis ± 20° rechts und links davon, Raum-

diagonalen den Äquator durchstoßen, daß also die ausgezeichnete Lage mit einer gewissen Streuung eingestellt ist. In derselben Weise, wie die parallel zur Querrichtung liegende Raumdiagonale zuerst mit Hilfe des Radialdiagramms gefunden, hierauf durch ein geeignet aufgenommenes monochromatisches Diagramm gesichert und erst dann zur Bestimmung der dazugehörigen Kristallitlage herangezogen wurde, wollen wir auch hier zunächst die im Radialdiagramm (vgl. Fig. 7) aufgefundene Streuung durch geeignete monochromatische Aufnahmen genau bestimmen und sodann die dazugehörigen Gitterlagen aufsuchen. Dies geschieht dadurch, daß man den fraglichen Bereich mit einer Serie schiefer Aufnahmen absucht. Tafel I, Fig. 1 und Tafel II,

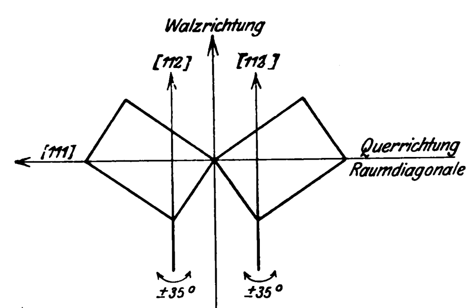


Fig. 10.
Schematische Darstellung der Walzebene einer Ag-Folie. Die Rechtecke zeigen die Stellung der Rhombendodekaederflächen der beiden gefundenen (spiegelbildlichen) Kristallitlagen.

Figg. 1 und 2, zeigen die für $\beta = 90^0$, 80^0, 70^0 erhaltenen Diagramme, wobei β den Winkel zwischen Querrichtung und einfallendem Strahl bedeutet.

Aus der bereits auf S. 334 diskutierten Tafel I, Fig. 1 folgt, daß der Bereich der Streuung mindestens $\pm 20^0$, aus dem Fehlen des rechten Äquatorpunktes in Fig. 6 der Tafel I, daß er weniger als 40^0 beträgt. Die Tafel II, Fig. 2, unter $\beta = 80^0$ läßt auf der horizontalen Mittellinie des $<111>$-Kreises links einen starken, rechts einen schwachen Punkt erkennen, deren Intensitätsverhältnis dem Abklingen der Streuung von 10^0 bis 30^0 entspricht.

Durch diese drei Aufnahmen ist sichergestellt, daß die Streuung längs des Äquators mehr als $\pm 30^0$ und weniger als $\pm 40^0$, also etwa $\pm 35^0$ beträgt, daß also der Äquator rechts und links der Querrichtung im Intervall von $\pm 35^0$ vom Raumdiagonalen durchstoßen wird.

Um nun wieder die zu diesen Raumdiagonalen gehörigen Gitterlagen zu finden, haben wir den Röntgenstrahl parallel zu ihnen einfallen zu lassen, also die Folie noch unter 10^0, 20^0 und 30^0 zur Querrichtung zu durchleuchten. Die dabei erhaltenen Diagramme sind bis auf Intensitätsunterschiede mit dem Diagramm, Tafel II, Fig. 1,

identisch und daher nicht reproduziert. Sie zeigen deutlich die beiden gleichseitigen Dreiecke in spiegelbildlicher Lage, bestätigen somit die Annahme, daß die Durchleuchtung parallel einer Raumdiagonale stattgefunden hat und haben die Maxima bei

$$\delta = 0, \pm 60^0, \pm 120^0, 180^0$$

mit einer Streuung von $\pm 8^0$. Die Gitterlagen lassen sich leicht angeben; sie gehen aus den beiden erst gefundenen (vgl. Fig. 10) durch Drehung um die Walzrichtung um $\pm 35^0$ hervor, wie dies in Fig. 11 anschaulich gemacht ist.

Nach dem bisherigen Befund ist also eine zusammenhängende Gruppe von Gitterlagen sichergestellt. Aus der Lage der Kristall-

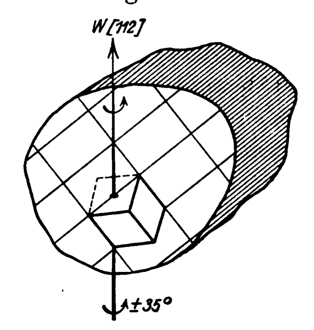


Fig. 11.
Das Ag-Korn ist längs einer Rhombendodekaederebene, also längs der Walzebene, angeschnitten gedacht; der Elementarwürfel mit der [112]-Richtung (Walzrichtung) ist eingezeichnet.

gitter in dem von uns gewählten Koordinatensystem kann man unter der eingangs zitierten Voraussetzung den Schluß ziehen, daß bei dem die Entlastung vermittelnden Deformationsprozeß die Rhombendodekaederebene sich als Gleitebene betätigt.

Um ein vollständiges Bild des Deformationsprozesses zu erhalten, müssen wir aber alle Ebenen und Richtungen kennen, welche sich als Gleitebenen und Gleitrichtungen betätigen. Wir müssen also mit Hilfe neuer Diagramme entweder nachweisen, daß die gefundene Gruppe von Gitterlagen die einzige ist, oder die sonst noch vorhandenen Lagen in ähnlicher Weise wie die erste auffinden und sicherstellen.

III. Überprüfung der gefundenen Gitterlagen und Aufsuchung aller überhaupt vorhandenen.

Wir wollen nun zusehen, ob sämtliche Interferenzen auf allen Diagrammen durch die eine gefundene Gruppe von Gitterlagen erklärt werden können, ob also diese Gruppe die einzige in der Folie ist und können hierbei so vorgehen, daß in einer neuen Serie von Aufnahmen die Folie so durchleuchtet wird, daß die Oktaeder- und Würfelflächen aller überhaupt denkbaren Gitterlagen zur Reflexion kommen müssen. Es läßt sich nachweisen, daß dies geschieht, wenn



man von der Querrichtung ausgehend den Röntgenstrahl längs des Äquators von 10 zu 10° einfallen läßt und so mit dem Reflexionskreis allmählich die ganze Lagenkugel absucht.

Um entscheiden zu können, ob die auf diesen Diagrammen auftretenden Interferenzen mit der angenommenen Struktur verträglich sind, hat man zuerst die aus letzterer folgenden theoretischen Diagramme zu konstruieren und mit den experimentell erhaltenen Röntgenaufnahmen zu vergleichen. Hierbei wird man nicht nur den bisher allein verwendeten Oktaederkreis, sondern möglichst alle Diagrammkreise berücksichtigen, da ja jeder einzelne von ihnen eine unabhängige Bestimmung der Gitterlage gestattet.

Die Konstruktion der theoretischen Diagramme geschieht mit Hilfe der Lagenkugel und Reflexionskreise, sei hier aber übergangen und bezüglich der Überprüfung der Struktur nur bemerkt, daß das Fehlen von Interferenzpunkten in den Serienaufnahmen einen Widerspruch gegen die angenommene Struktur darstellt, während überzählige Interferenzen auf andere noch vorhandene Gitterlagen hinweisen.

Für die gewalzte Ag-Folie wurde mit Hilfe von 10 Aufnahmen von 0° bis 90° die angenommene Struktur auf dem Oktaeder- und Würfelkreis bestätigt; es traten aber einige überzählige Interferenzen von geringer Intensität auf, welche auf eine andere, wenig vertretene Gitterlage hinweisen. Da diese letztere aber zu schwach ausgeprägt ist, um eine sichere quantitative Bestimmung zu ermöglichen, werden die Versuche an Au-Folie fortgesetzt, bei welcher diese zweite Kristallitlage stärker vertreten ist.

Zusammenfassung.

I. Mit Hilfe des geometrischen Konstruktionsschemas von Lagenkugel und Reflexionskreisen wurde eine einfache Deutung für die monochromatischen Röntgendiagramme statistisch geordneter kristalliner Medien vorgeschlagen.

II. Für die flächenzentrierten kubischen Metalle Ag, Au, Cu, Pt, Al wird eine experimentelle Methode (Durchleuchtung parallel einer Raumdiagonalen mit $\lambda = 1{,}40$ und $1{,}54$ Å.-E.) zur Feststellung der Gitterlagen angegeben.

III. In gewalzten Ag-Folien wurde eine zusammenhängende Gruppe von Gitterlagen festgestellt; parallel zur Walzrichtung liegt mit einer Streuung von etwa 8° die Richtung $[11\bar{2}]$, parallel zur Querrichtung liegt [111] und solche Richtungen, welche in der $(11\bar{2})$-Ebene liegen und mit [111] einen Winkel $\varepsilon \leq 35°$ einschließen; parallel

zur Foliennormalen liegt $[1\bar{1}0]$ und solche Richtungen, welche in der $(11\bar{2})$-Ebene liegen und mit $[1\bar{1}0]$ einen Winkel $\varepsilon \leqq 35^{0}$ bilden.

IV. Es wird eine Methode angegeben, welche es gestattet, die Vollständigkeit dieses Befundes zu prüfen und mit ihrer Hilfe festgestellt, daß außer dieser Gruppe von Gitterlagen noch eine zweite, wenig vertretene vorhanden ist.

V. Die Durchleuchtung gewalzter Cu-, Pt-, Al-, Au-Folien hat gezeigt, daß in allen diesen dieselbe ausgezeichnete Gitterlage (Walzrichtung || $[11\bar{2}]$, Querrichtung || $[111]$, Foliennormale || $[1\bar{1}0]$) auftritt, wie in der Ag-Folie und nur die Streuung in den einzelnen Folien verschieden ist. Bei Au und Pt konnte noch festgestellt werden, daß die zweite Gruppe von Gitterlagen, welche in Ag-, Cu- und Al-Folien nur andeutungsweise vorhanden ist, mit merklicher Intensität auftritt.

Es sei bemerkt, daß die in Punkt III und V gemachten Feststellungen ohne Hinzunahme irgendwelcher Voraussetzungen über den Mechanismus des Deformationsprozesses nur auf Grund röntgenographischer Ergebnisse erfolgt sind. Nimmt man nun als solche Voraussetzung die in der Einleitung erwähnte Vorstellung hinzu, daß beim Walzen eines polykristallinen Materials der Deformationsprozeß des Einzelkorns so verläuft, wie bei Zinkkristallen, so würde man aus den obigen Feststellungen folgern müssen, daß sich beim Walzen von Ag, Al, Au, Cu und Pt die Rhombendodekaederebene als Gleitebene betätigt[1]).

Herrn cand. chem. H. W. Gouell sind wir für seine Hilfe bei der Herstellung der Diagramme zu vielem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur. Nach Abschluß dieser Untersuchung erhielten wir durch Herrn Prof. Uspenski eine Übersetzung seiner Arbeit: „Untersuchung mikrokristalliner Strukturen mit Hilfe von Röntgenstrahlen“, welche er gemeinsam mit Herrn S. Konobejewsky bereits am 30. April 1920 vor der Physikalischen Lebedew-Gesellschaft vorgetragen und veröffentlicht hat. Seine Untersuchungen erstrecken sich auf gewalzte Cu-, Al-, Pt- und Fe-Folien; er kommt bezüglich der Gitterlagen zu dem Resultat, welches auch wir bestätigt haben; von der zweiten von uns erwähnten Gitterlage hat er nichts gefunden.

Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie. Phys.-chem. Abteilung.

[1]) Auf die Diskussion der von O. Mügge und anderen Forschern an obigen Materialien gefundenen Gleitebenen möchten wir an dieser Stelle nicht eingehen, da die Versuche darüber noch nicht abgeschlossen sind.

Die Hypothese der Quantenemission in der Theorie der schwarzen Strahlung

Von **Elemér Császár** in Budapest.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. Februar 1923.)

Die Hypothese der Quantenemission ermöglicht die Gesetze der schwarzen Strahlung ohne inneren Widerspruch abzuleiten. Im ersten Teil der folgenden Erörterungen möchte ich einen einfachen Weg zeigen, auf welchem man mittels dieser Hypothese ohne unmittelbares Anwenden des Boltzmannschen Entropiebegriffes zu der Planckschen Formel gelangen kann. Diese Ableitung ist ähnlich der Nernstschen[1]), aber er hat in seiner Ableitung auch die Diskontinuität der Absorption angenommen. Im zweiten Teil gehe ich noch weiter auf dem Wege, welchen Planck eröffnet hat, als er die Diskontinuität der Absorption aufgegeben hat von dem folgenden Prinzip geleitet: „... die als notwendig erkannte Abweichung von den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik so gering annehmen als irgend möglich" (Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 148). Ich werde nämlich neben der Diskontinuität der Absorption zum Teil auch noch die der Emission fallen lassen. Damit wird das gemeint, daß ich in einem Energiegebiet an die Stelle der statistischen Mechanik wieder die klassische einführe. Das Ergebnis meiner Hypothese ist je nach ihrer speziellen Form eine unendliche Reihe der Strahlungsformeln, welche alle den notwendigen Bedingungen einer brauchbaren Strahlungsformel genügen und mittels welcher die schon früher aufgestellten Strahlungsformeln miteinander in eine nähere Verbindung treten. Alle Glieder dieser Reihe haben solche Struktur wie die von Nernst und Wulf[2]) auf empirischem Wege gefundene Strahlungsformel; damit ist die theoretische Grundlage ihrer Untersuchung als eine Reduktion der Diskontinuitäten in der Quantentheorie gegeben.

I. Teil.

Einfache Ableitung der Planckschen Strahlungsformel[3]).

1. Es werde angenommen, daß die Maxwellsche Energieverteilung in Nernsts Schreibweise

$$dN = NAe^{-\frac{E}{kT}}\,dE \tag{1}$$

[1]) W. Nernst, ZS. f. Elektrochem. **19**, 423, 1913.

[2]) W. Nernst und Th. Wulf, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 294, 1919.

[3]) Dieser Teil ist ein Auszug meiner in ungarischer Sprache erschienenen Arbeiten: Mathematikai és Physikai Lapok **25**, 25, 1916 und **27**, 18, 1918.

sei, wo dN die Zahl der linearen Oszillatoren bedeutet, welche mit der schwarzen Strahlung in thermodynamischem Gleichgewicht stehen und in das Energiegebiet zwischen E und $E + dE$ fallen. Nach der klassischen Mechanik ist

$$A = \frac{1}{kT}.$$

Die Hypothese der Quantenemission von Planck ist die folgende: Ein Oszillator kann nur in einem solchen Zeitpunkt Energie emittieren, in dem seine Schwingungsenergie gerade ein ganzes Vielfaches m des Energiequantums $\varepsilon = h\nu$ geworden ist, und im Falle der Emission soll er seine ganze Energie emittieren. Die Absorption erfolgt vollständig kontinuierlich[1]).

Um diese Hypothese zu benutzen, werden wir so verfahren, wie es in der Theorie der linearen Differentialgleichungen bei der Variation der Konstanten nach Lagrange üblich ist. Wir verändern also die Konstante A so, daß die Formel (1) auch die der Quantenemissionshypothese entsprechende Verteilung der Oszillatoren darstelle. Es ist bekannt, daß die Verteilung nach der letztgenannten Hypothese in jedem Energiegebiet $\varepsilon = h\nu$ eine gleichmäßige ist. Also ist die Zahl der Oszillatoren in dem $m$ten Energieintervalle:

$$N_m = NA' \int\limits_{E=0}^{\infty} e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} dE = NA' e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} \varepsilon,$$

wo A' eine neue Konstante bedeutet. Nach Summation der Zahl der Oszillatoren in allen Energiegebieten erhält man die Konstante A' mittels ε ausgedrückt:

$$A' = \frac{1}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right).$$

Es ist in der klassischen Mechanik (im Grenzfalle der statistischen) $\varepsilon \sim 0$ und so ist

$$\lim_{\varepsilon \to 0} A' = \frac{1}{kT}.$$

Nach Einsetzung dieses neuen Wertes der Konstante in (1) ergibt sich die verallgemeinerte Form des Maxwellschen Energieverteilungsgesetzes im Sinne der Quantenemissionshypothese:

$$dN_m = \frac{N}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} dE, \tag{2}$$

wo dN_m die Zahl der Oszillatoren in einem Intervalle dE des $m$ten Gebietes bedeutet.

[1]) M. Planck, Wärmestrahlung, 2. Aufl., S. 149.

2. In üblicher Weise gewinnt man die mittlere Energie eines Oszillators mit der Schwingungszahl ν:

$$\overline{U}_\nu = \frac{1}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} \int_{E=0}^{\varepsilon} (m\varepsilon + E)\, dE.$$

Nach Ausführung der Integration und der auftretenden Rechnungen ergibt sich für die mittlere Energie eines Oszillators:

$$\overline{U}_\nu = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} + \frac{\varepsilon}{2}, \tag{3}$$

also mit dem Zusatzglied für die Nullpunktsenergie.

3. Es bedeute η die Wahrscheinlichkeit der Emission in den Grenzen der Energiegebiete, dann ist die Zahl der Oszillatoren, welche in der Zeit dt vom $(m-1)$ten Gebiet in das $m$te überspringen:

$$dN_m = \frac{N}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{(m-1)\varepsilon}{kT}} (1-\eta)\, dE = \frac{N}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} dE.$$

Aus dieser Gleichung erhält man:

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = 1 - \eta \quad \text{und} \quad \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \varepsilon \frac{1-\eta}{\eta}.$$

Nach der Planckschen Hypothese ist

$$\frac{1-\eta}{\eta} = p \,.\, u_\nu,$$

wo p eine Konstante und u_ν die Energiedichte der monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl ν bedeuten.

Aus den hier mitgeteilten Ergebnissen erhält man leicht die Plancksche Strahlungsformel; p ist mittels der Formel von Rayleigh zu bestimmen.

4. Wenn die Maxwellsche Formel des Energieverteilungsgesetzes unabhängig von dem Boltzmannschen Entropiebegriff aufgefaßt wird, so ist mit Hilfe der Formel (2) der Wert der Entropie des linearen Oszillatorensystems sehr leicht zu gewinnen. Es ist nämlich nach Boltzmanns Verfahren

$$S = -kN \sum_{m=0}^{\infty} w_m \log w_m,$$

wo w_m die Verteilungsdichte bedeutet:

$$w_m = \frac{N_m}{N} = \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}}.$$

Nach Einführung dieses Ausdruckes für w_m in die obige Formel kann die Plancksche Entropieformel mit einfacher Rechnung gewonnen werden.

II. Teil.

Die Reduktion der Diskontinuitäten in der Quantenemissionshypothese und Ableitung neuerer Strahlungsformeln[1].

1. In diesem Teil meiner Arbeit wird die Hypothese der Quantenemission im Sinne des in der Einleitung mitgeteilten Grundprinzips geändert. Nach der Hypothese von Planck emittieren die Oszillatoren diskontinuierlich in dem ganzen Energiegebiet von 0 bis ∞. Abweichend von dieser Hypothese nehmen wir an, daß es für alle Oszillatoren eine kritische Energiegrenze gibt (analog zur kritischen Temperatur), oberhalb welcher die Oszillatoren sich anders verhalten wie unterhalb dieser Grenze. Die Hypothese wird folgendermaßen ausgesprochen: Die Absorption erfolgt vollständig kontinuierlich; so auch die Emission, ausgenommen aber das Energiegebiet zwischen 0 und $(n+1)\varepsilon$ [einschließlich $(n+1)\varepsilon$], in welchem Gebiet ein Oszillator nur in einem solchen Zeitpunkt Energie emittieren kann, in dem seine Energie ein ganzzahliges Vielfaches des Energiequantums $\varepsilon = h\nu$ geworden ist, und im Falle der Emission soll er seine ganze Energie emittieren. n bedeutet die Ordnungszahl des kritischen Energiegebietes:

$$n = (-1),\ 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

Die erste Aufgabe ist, die neben dieser Hypothese gültige Verteilungsfunktion zu bestimmen, welche natürlich in den zwei Energiegebieten zwei verschiedene Formen haben wird. Die Oszillatoren sind mit der schwarzen Strahlung und miteinander in thermischem Gleichgewicht zu denken, also hat die Verteilungsfunktion eine solche Form, welche dem Maximum der Entropie des Oszillatorensystems entspricht. Dann folgt aus der statistischen Mechanik, daß in dem Energiegebiet zwischen 0 und $(n+1)\varepsilon$ für die Verteilung der Oszillatoren die Formel (2) gültig ist:

$$d N_m = \frac{N}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}}\, dE,$$

[1]) Der Inhalt dieses Teiles wurde der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt in der Sitzung vom 16. Januar 1922.



wo m eine ganze Zahl bedeutet, welche $\leq n$ ist; im Gebiet zwischen $(n+1)\varepsilon$ und ∞ die Formel:

$$dN = \frac{N}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

2. Berechnen wir auf Grund dieser Hypothese die mittlere Energie eines Oszillators als eine Funktion der absoluten Temperatur. Ganz ähnlich, wie im ersten Teil, erhält man

$$\overline{U}_\nu = \frac{1}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)\sum_{m=0}^{n}\left\{e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}}\int_0^\varepsilon (m\varepsilon + E)\,dE\right\} + \frac{1}{kT}\int_{(n+1)\varepsilon}^{\infty} E e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Nach Ausführung der Integration wird

$$\overline{U}_\nu = \varepsilon\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)\sum_{m=0}^{n}\left(m e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} + \frac{1}{2} e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right) + \{(n+1)\varepsilon + kT\}\, e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}.$$

Nach der Einführung von

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = x$$

und der Summation wird

$$\overline{U}_\nu = \varepsilon(1-x)\left\{\frac{n x^{n+2} - (n+1)x^{n+1} + x}{(1-x)^2} + \frac{1}{2}\frac{1 - x^{n+1}}{1-x}\right\} + \{(n+1)\varepsilon + kT\}\, x^{n+1},$$

woraus

$$\overline{U}_\nu = \frac{\varepsilon(x - x^{n+2})}{1-x} + \frac{\varepsilon}{2}(1 - x^{n+1}) + kTx^{n+1}. \tag{4}$$

Wenn die Grenzzahl n verschiedene Werte annimmt, werden jene Ergebnisse aus dem letzten Ausdruck der Energie zu gewinnen sein, welche einerseits aus der klassischen Theorie, andererseits aus den speziellen Formen der Quantenemissionshypothese folgen. Wenn $n = -1$ ist, also keine Diskontinuität vorhanden ist, ist

$$\overline{U}_\nu = kT.$$

Für den Fall $n = 0$, d. h. die Hypothese der diskontinuierlichen Emission ist nur im Gebiet 0 bis ε gültig, gewinnen wir

$$\overline{U}_\nu = \frac{\frac{\varepsilon}{2} + kT}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} + \frac{\varepsilon}{2},$$

was dem Ergebnis von J. de Boissoudy ähnlich ist[1]). Wenn $n = \infty$ ist, erhält man die Plancksche Formel der mittleren Energie (3).

[1]) Diese spezielle Form der obigen Hypothese habe ich zum erstenmal in meiner Dissertation mitgeteilt. „Planck sugárzási elméletének újabb módosítása." Mathematikai és Természettudományi Értesítö **36**, 373, 1918. Vorgelegt an der Ungarischen Akademie der Wissenschaften in der Sitzung am 22. April 1918. Vgl. J. de Boissoudy, Journ. de phys. (5) **3**, 387, 1913.

3. Die mittlere Energie eines Oszillators kann auch als Funktion der Dichte der strahlenden Energie (u_ν) leicht dargestellt werden. Es ist nämlich die Formel (4) — nach Eliminierung des Faktors $(1-x^{n+1})$ aus ihren zwei ersten Gliedern — auf folgende Weise zu schreiben:

$$\bar{U}_\nu = (1-x^{n+1})\left\{\frac{\varepsilon}{x^{-1}-1}+\frac{\varepsilon}{2}\right\}+x^{n+1}kT. \tag{5}$$

Die physikalische Bedeutung dieser Formel ist wie folgt: Weil

$$N(1-x^{n+1}) = N\sum_{m=0}^{n}(1-x)x^m \text{ und } Nx^{n+1} = \frac{N}{kT}\int_{(n+1)\varepsilon}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}}\,dE \tag{6}$$

nach (2) und (1) einerseits die Zahl der diskontinuierlich wirkenden Oszillatoren im Gebiet 0 bis $(n+1)\varepsilon$, andererseits die der kontinuierlich wirkenden Oszillatoren im Gebiet $(n+1)\varepsilon$ bis ∞ bedeuten, drückt die Gleichung (5) aus, daß das ursprüngliche Oszillatorensystem zur Berechnung der mittleren Energie eines Oszillators durch ein einerseits aus vollständig diskontinuierlich und andererseits vollständig kontinuierlich wirkenden Oszillatoren bestehendes System ersetzt werden kann, in welchem die ganze Zahl der Oszillatoren N ist und die Zahl der zu jeder Gruppe gehörenden durch die Formeln (6) dargestellt wird.

Wenn wir jetzt in der Gleichung (5) einerseits das Ergebnis der klassischen Theorie:

$$kT = \frac{c^3}{8\pi\nu^2}u_\nu,$$

andererseits das der Quantenemissionshypothese von **Planck**:

$$\frac{\varepsilon}{x^{-1}-1}+\frac{\varepsilon}{2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2}u_\nu+\frac{\varepsilon}{2}$$

benutzen, gewinnen wir nach Ausführung der Rechnungen:

$$\bar{U}_\nu = \frac{\varepsilon^3}{8\pi\nu^2}u_\nu+\frac{\varepsilon}{2}(1-x^{n+1}). \tag{7}$$

Aus dieser Formel erhält man natürlich auch teilweise schon bekannte Ergebnisse, wenn man $n = -1, 0$ und ∞ ist.

4. Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (4) und (7) für die mittlere Energie ergibt sich für u_ν die folgende Formel:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left\{\frac{\varepsilon(x-x^{n+2})}{1-x}+kTx^{n+1}\right\}$$

$$= \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left\{\frac{h\nu\left(1-e^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}}\right)}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}+kTe^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}}\right\}. \tag{8}$$



Nach Einführung der spezifischen Strahlungsintensität E_λ^n und der Wellenlänge λ statt u_ν und ν ergibt sich:

$$E_\lambda^{(n)} = \frac{c_1}{\lambda^5}\left\{\frac{1-e^{-\frac{(n+1)c_2}{\lambda T}}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}}-1} + \frac{1}{\frac{c_2}{\lambda T}\,e^{\frac{(n+1)c_2}{\lambda T}}}\right\}, \tag{9}$$

wo c_1 und c_2 Konstanten sind. Diese Formel kann noch in der folgenden Form geschrieben werden, um ihr Verhältnis zu der Planckschen Formel hervortreten zu lassen:

$$E_\lambda^{(n)} = \frac{c_1}{\lambda^5}\frac{1}{e^z-1}\left\{1+\frac{e^z-z-1}{z\,e^{(n+1)z}}\right\} \tag{10}$$

$$= \frac{c_1}{\lambda^5}\frac{1}{e^z-1}(1+\alpha), \tag{11}$$

wo die Bedeutung von z und α leicht verständlich ist.

Das ist eine universelle Strahlungsformel, aus welcher die bekannten Strahlungsformeln bei entsprechenden Werten des Parameters n gewonnen werden können. Nämlich bei $n = -1$ bekommt man die Lord Rayleighsche Formel; bei $n = 0$ ergibt sich die Bauer-Moulin-de Boissoudysche Formel:

$$E_\lambda^{(0)} = \frac{c_1}{\lambda^5}\frac{1+z}{z\,e^z};$$

bei $n = \infty$ kommt man zu der Planckschen Formel. Wenn der Parameter n sich dem Unendlichen nähert — wie es später nachgewiesen wird — approximiert die Formel (9) von oben die Plancksche. Die Formel (9) stellt eine unendliche Reihe von Strahlungsformeln dar, welche – mindestens bei großem Werte des Parameters n – in gleicher Weise geeignet sind, die experimentellen Gesetzmäßigkeiten der schwarzen Strahlung zu beschreiben.

5. Es wird nachgewiesen, daß die Formel (9) bei jedem positiven ganzzahligen Werte von n den vier notwendigen Bedingungen für die Annehmbarkeit der Strahlungsformel genügt.

a) Nach Integration ergibt sich aus (8) bzw. (9) das Stefan-Boltzmannsche Gesetz:

$$E_{\text{tot}} = \sigma T^4.$$

Es bedeutet nämlich u die totale Energiedichte der Strahlung; dann ist

$$u = \frac{8\pi}{c^3}\int_0^\infty \nu^2\left\{\frac{h\nu\left(1-e^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}}\right)}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} + kT e^{-\frac{(n+1)h\nu}{kT}}\right\}d\nu.$$

Wenn das Glied

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

in eine unendliche Reihe entwickelt wird, so ergibt sich nach Ausführung der Rechnungen und der Integration:

$$u = \frac{48\pi}{c^3} \frac{(kT)^4}{h^3} \left\{1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots + \frac{1}{(n+1)^4} + \frac{1}{3(n+1)^3}\right\}.$$

Die Summe in der großen Klammer sei mit α_n bezeichnet, so ist

$$u = \frac{48\pi}{c^3} \frac{(kT)^4}{h^3} \alpha_n. \tag{12}$$

Sei $n = -1$, dann ist $\alpha_{-1} = \infty$ und $u = \infty$, was das überraschende Ergebnis der klassischen Theorie ist. Sei $n = 0$, dann ist

$$\alpha_0 = 1 + \frac{1}{3};$$

dieser Wert scheint gegen die Erfahrungen ein wenig zu groß zu sein. Sei $n = \infty$, dann ist

$$\alpha_\infty = 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \cdots = \frac{\pi^4}{90},$$

was Plancks Ergebnis ist.

Von der Veränderung der Energiekurve mit n bei derselben Temperatur können wir uns auch noch in der Weise Kenntnis verschaffen, daß wir — die übrigen Veränderlichen konstant gehalten — den Differentialquotienten $\frac{d u_\nu}{d n}$ berechnen; dieser ist nämlich bei allen Werten von n (wo n als eine kontinuierlich veränderliche Größe angenommen wird) negativ, also während n von (-1) bis $(+\infty)$ zunimmt, nimmt der Wert von u_ν ständig ab. Da aber bei $n = +\infty$

$$\frac{d u_\nu}{d n} = 0$$

ist, hat u_ν sein Minimum in der Planckschen Formel. Das heißt: zeichnet man die Energiekurven nach Einführung von $E_\lambda^{(n)}$ statt u_ν bei derselben Temperatur T für sämtliche ganzzahlige Werte von n ab, so liegen die zu endlichen n gehörenden Kurven sämtlich über der Planckschen $(n = \infty)$ und unter der Rayleighschen Kurve $(n = -1)$.

b) Die Formel von (9) befriedigt das Wiensche Verschiebungsgesetz bei jedem positiven ganzzahligen Werte von n, was einerseits bedeutet, daß $E_\lambda^{(n)}$ — abgesehen von dem Faktor c_1/λ^5 — eine Funktion nur von dem Produkt λT ist, und andererseits, daß der Wert

des Produktes $\lambda_{\max} T$ bei allen erlaubten Werten von n den Erfahrungen entspricht. Das nachzuweisen, stellen wir den Differentialquotienten von $E_\lambda^{(n)}$ nach λ dar (die übrigen Größen konstant gehalten) und setzen ihn gleich Null:

$$\begin{aligned}\frac{d E_\lambda^{(n)}}{d \lambda} = e^\beta(\beta^2 - 5\beta) + 5\beta + e^{-(n-1)\beta}[(n+1)\beta - 4] \\ + e^{-n\beta}[-(n+2)\beta^2 - (2n-3)\beta + 8] \\ + e^{-(n+1)\beta}[(n+1)\beta^2 + (n-4)\beta - 4] = 0,\end{aligned} \tag{13}$$

wo $\beta = \frac{c_2}{\lambda_{\max} T}$ ist. Wenn $n = 0$ ist, hat diese komplizierte Gleichung die folgende einfache Form:

$$\beta^2 - 4\beta - 4 = 0,$$

von welcher die positive Wurzel

$$\beta = 2(1 + \sqrt{2}) = 4{,}8284\ldots \tag{14}$$

ist. Wenn $n = \infty$ ist, dann ist

$$e^{-\beta} + \frac{\beta}{5} - 1 = 0,$$

von welcher Gleichung die uns interessierende Wurzel

$$\beta = 4{,}9651\ldots \tag{15}$$

ist.

Nimmt n die positiven ganzen Werte, von 0 beginnend, an, so wächst β mit n monoton, also liegt β immer zwischen den Werten (14) und (15). Um das einzusehen, differenzieren wir die Gleichung (13) — welche β als eine implizite Funktion von n enthält — partiell nach n und β, dann ist

$$\frac{d\beta}{dn} = -\frac{\frac{\partial f}{\partial n}}{\frac{\partial f}{\partial \beta}}.$$

Dieser Differentialquotient ist bei $n = 0$ negativ, bei $n = \infty$ Null. Es ist zu erwarten, daß der Differentialquotient dazwischen wenigstens einmal Null wird, da $\beta_\infty > \beta_0$ ist. Die notwendige Bedingung des Nullwerdens ist, daß $\frac{\partial f}{\partial n} = 0$ sei, wenn $\frac{\partial f}{\partial \beta} \neq \infty$ ist.

Weil das letztere bei endlichen Werten von β und n nicht bestehen kann, müssen wir nur die erste Bedingung prüfen. Der Differentialquotient selbst ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial n} = \beta e^{-(n+1)\beta}[e^{2\beta}(5 - \beta) + e^\beta(2\beta^2 - 4\beta - 10) - \beta^2 + 5\beta + 5] \\ - \beta^3 n e^{-(n+1)\beta}[e^{2\beta} - e^\beta(\beta + 2) + \beta + 1].\end{aligned} \tag{16}$$

Wenn dieser gleich Null ist, so erhalten wir bei Berücksichtigung der Gleichung (13) für β und n die folgenden zwei Gleichungen:

$$\beta n [e^{2\beta} - e^{\beta}(\beta + 2) + \beta + 1] - [e^{2\beta}(5 - \beta) + e^{\beta}(2\beta^2 - 4\beta - 10) - \beta^2 + 5\beta + 5] = 0 \quad (17)$$

und

$$e^{(n+1)\beta}[e^{\beta}(\beta^2 - 5\beta) + 5\beta] + [e^{2\beta} - e^{\beta}(\beta + 2) + \beta + 1] = 0. \quad (18)$$

Aus den zwei letzten Gleichungen kann n als explizite Funktion von β ausgedrückt werden:

$$n = \frac{e^{2\beta}(5 - \beta) + e^{\beta}(2\beta^2 - 4\beta - 10) - \beta^2 + 5\beta + 5}{\beta[e^{2\beta} - e^{\beta}(\beta + 2) + \beta + 1]} \quad (19)$$

und

$$n = \frac{1}{\beta} \log \frac{e^{\beta}(\beta + 2) - e^{2\beta} - \beta - 1}{e^{2\beta}(\beta^2 - 5\beta) + 5\beta e^{\beta}}. \quad (20)$$

Es ist jetzt graphisch zu entscheiden, ob es einen solchen positiven (reellen) Wert von β gibt, nach dessen Einführung in die Gleichungen (19) und (20) für n zwei gleiche und positive ganze Zahlen gewonnen werden.

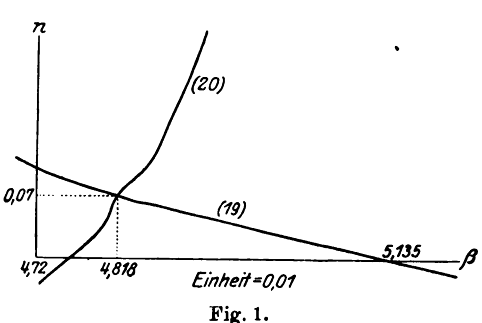


Fig. 1.

Wie aus der Figur zu sehen ist, besteht kein solcher Wert von β; wird aber davon abgesehen, daß n eine ganze Zahl sei, so kann man sich auch durch eine Rechnung überzeugen, daß für $\beta = 4{,}818$ aus beiden Gleichungen ungefähr $n = 0{,}07$ gewonnen werden kann und dieses Wertepaar für β und n das einzige ist, welches den Gleichungen (19) und (20) gleichzeitig genügt.

Das Verhalten von β ist also das folgende: wenn n, von Null ausgehend, zunimmt, beginnt β abzunehmen und erreicht sein Minimum bei $n = 0{,}07$; von diesem Wert an nimmt es beständig zu. Da $\beta_1 > \beta_0$ ist, dürfen wir sagen, daß β für positive ganze Werte von n mit n monoton wächst. Aus

$$\lambda_{\max} T = c_2 / \beta$$

folgt, daß das Maximum der Energiekurve sich (bei konstanter Temperatur) mit zunehmendem n gegen die kürzeren Wellen verschiebt, aber das Produkt von $\lambda_{\max} T$ liegt immer in der Nähe der experimentellen Ergebnisse. Es wäre vielleicht möglich, das hier behandelte Problem in einer eleganteren Weise als der graphischen aufzulösen.

c) Die dritte notwendige Bedingung ist, daß die Strahlungsformel bei einem Werte von λT, der im Verhältnis zu c_2 klein ist, in die Wiensche Formel übergehe. Die Formel (9) genügt — ohne Rücksicht auf die Werte von n — dieser Forderung.

d) So genügt sie auch der vierten Bedingung, nämlich sie geht bei Werten von λT, die im Verhältnis zu c_2 groß sind — für beliebige Werte von n — in die Rayleighsche Formel über.

6. Untersuchen wir jetzt, ob die experimentellen Ergebnisse betreffs der schwarzen Strahlung die Abänderung der Quantenemissionshypothese und Aufstellung neuerer Strahlungsformeln erfordern. Das Wesen der ganzen Frage dreht sich darum, ob die Plancksche Formel ein exaktes Naturgesetz oder eine gut brauchbare Näherungsformel sei. In der neueren Zeit haben W. Nernst und Th. Wulf bezweifelt, daß die Plancksche Formel ein exaktes Naturgesetz sei. Sie haben nämlich die voneinander ganz unabhängigen Meßergebnisse von Rubens und Kurlbaum, Lummer und Pringsheim, Paschen, ferner Warburg und seinen Mitarbeitern neu behandelt und untersucht, ob die Konstante c_1, berechnet von der Planckschen Formel

$$c_1 = \lambda^5 (e^z - 1) E_\lambda,$$

in den einzelnen Messungsreihen wirklich konstant sei, wenn $c_2 = 14\,300$ Mikron. Grad Celsius angenommen wird, was nach den neueren Messungen genügend gesichert zu sein scheint. Sie haben mit Hilfe der erwähnten Messungsresultate nachgewiesen, daß die Konstante c_1 — nach der Planckschen Formel berechnet — in jeder Messungsreihe den gleichen Gang hat, und zwar nimmt sie von $z = 0$ bis $z = 2{,}5$ zu, wo sie ihr Maximum erreicht; von hier nimmt sie monoton ab. Dieses Verhalten hat qualitativ die physikalische Bedeutung, daß die Plancksche Formel in den Gebieten, in welchen schon die Rayleighsche gültig zu sein beginnt, zu kleine Werte für E_λ gibt. Demzufolge muß die Plancksche Formel mit einem Faktor multipliziert werden, welcher nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz nur von dem Produkt λT abhängen kann und sich mit dem Gang der Konstante c_1 ändert. In diesem Sinne haben Nernst und Wulf die folgende neue Strahlungsformel vorgeschlagen:

$$E_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^z - 1} (1 + \alpha), \tag{21}$$

wo α eine Funktion von z ist, welche in expliziter Form nicht bekannt ist, sondern tabellarisch dargestellt wird.

Aus der Struktur der Formeln (10) ist es einzusehen, daß sie ausnahmslos die Form von (21) haben, außerdem ist in ihnen α als explizite Funktion von λT angegeben:

$$\alpha = \frac{e^z - z - 1}{z e^{(n+1)z}}.$$

(Ich bemerke, daß die Formel (10) ohne Kenntnis der Nernst-Wulfschen Arbeit als die Folge eines Versuches zur Reduktion der Diskontinuität in der Quantentheorie entstanden ist.) Es gibt keine solche ganze Zahl n, für welche unsere Formel genau die Tabelle von Nernst und Wulf liefert, aber das ist nicht bedeutsam; denn diese Tabelle kann nur auf annähernde Gültigkeit Anspruch machen, was auch daran zu sehen ist, daß man mit Hilfe dieser Tabelle einen zu großen Wert für die Stefan-Boltzmannsche Konstante berechnet ($\sigma = 6{,}031 \times 10^{-12}$ Watt cm^{-2} Grad^{-4} C).

Die Arbeit von Nernst und Wulf hat in dem Kreise der Physiker ein großes Aufsehen erregt und zu neueren Untersuchungen der schwarzen Strahlung Anregung gegeben. Rubens und Michel haben in Nummer 19/20, 1921 der Physikalischen Zeitschrift ihre neuen Messungen für die Plancksche Formel mitgeteilt. Sie haben gegenüber Nernst und Wulf mit großer Genauigkeit experimentell bewiesen, daß die Plancksche Formel zwischen den Werten $z = 0{,}2$ und $z = 5{,}6$ gültig ist, d. h.: in diesem Gebiete ist der Wert von c_1 — nach der Planckschen Formel berechnet — eher konstant, als wenn er nach der Nernst-Wulfschen Abänderung der genannten Formel berechnet würde.

Unwillkürlich taucht jetzt die Frage auf, ob die älteren Messungen sämtlich fehlerhaft wären? Es ist nämlich überraschend, daß man beinahe in allen früheren Messungen Abweichungen von der gleichen Art bemerken kann. Außerdem sind noch zwei Umstände — wie Nernst und Wulf betonen — in Betracht zu ziehen. 1. Wenn die Konstante c_2 aus

$$c_2 = \beta . \lambda_{\max} T$$

(wo nach der Rechnung von Planck $\beta = 49\,651\ldots$ und nach den Messungen $\lambda_m T = 2915$ Mikron . Grad C) berechnet wird, so erhält man $c_2 = 14\,473$ Mikron . Grad C, welcher Wert im Verhältnis zu 14 300 zu groß ist. 2. Der Zahlenwert der Stefan-Boltzmannschen Konstante[1]) ist nach der Planckschen Formel berechnet $\sigma = 5{,}738 \times 10^{-12}$; gegenüber diesem Wert hat Gerlach[2]) durch

[1]) L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 521, 1917.
[2]) W. Gerlach, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 155, 1918.

sehr genaue Messungen einen Wert von 5,8 bis 5,9 $\times 10^{-12}$ für die Konstante gefunden. Die aus Formel (8) berechneten β-Werte sind sämtlich kleiner als der Plancksche Wert dieser Zahl, die σ-Werte aber sämtlich größer als der Plancksche Wert für diese Konstante. Die genannten zwei Umstände geben aber kein Recht, die Richtigkeit der Planckschen Formel zu bezweifeln, sie lassen höchstens nur so viel vermuten, daß sehr feine, experimentell kaum nachweisbare Abweichungen von der Planckschen Formel vorkommen können, was Planck selbst nicht für ausgeschlossen hielt[1].

Wir haben gezeigt, daß eine einfache Modifikation der Quantenemissionshypothese eine ganze Reihe der Strahlungsformeln gibt, welche (bei genügend großem Werte von n) von der Planckschen nur mit feinen Nuancen abweichen. Ob diese Formeln und damit die kritische Energiegrenze in der Quantentheorie eine Rolle spielen werden oder nicht, wird die Zukunft zeigen.

Über Anwendungen der hier auseinandergesetzten Theorie auf die spezifische Wärme werde ich demnächst in einer zweiten Abhandlung berichten.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. I. Fröhlich meinen besten Dank auszusprechen, der mich während der Ausführung dieser Arbeit mit wertvollen Ratschlägen unterstützt hat.

[1] M. Planck, Wärmestrahlung, 4. Aufl., S. 195.

Druckfehlerberichtigung.

Zur Arbeit von N. v. Raschewsky: Kritische Untersuchungen zu den physikalischen Grundlagen der Relativitätstheorie:

1. Der erste Absatz auf S. 140: Nun folgen wir . . . usw. gehört nach S. 130 zwischen die Formeln (37) und (38).
2. Auf S. 146: In Formel (41) lies $R_{ik} = \dots$ statt $R_{ik} + \dots$

Über die Auslösung von Sekundärstrahlen beim Durchgang von Kanalstrahlen durch feste Körper.

Von **J. Hahn** in Rostock[1]).

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1923.)

Die bisherigen Untersuchungen über die Auslösung von Sekundärstrahlen durch Kanalstrahlen [Chr. Füchtbauer, H. Baerwald u. a.[2])] bezogen sich auf die an der getroffenen Metalloberfläche selbst ausgelösten Elektronenmengen und deren Geschwindigkeit. In einer früheren Arbeit hatten nun H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn[3]) beim Durchgang von Kanalstrahlen durch dünne Folien auch an der Austrittsseite der Kanalstrahlen aus diesen eine erhebliche Sekundärstrahlemission beobachtet. Es erschien von vornherein wünschenswert, auch die näheren Umstände dieser Strahlung zu untersuchen und mit den bisherigen Beobachtungen zu vergleichen, zumal da die Versuche an dünnen Folien gerade die Elektronen zur Messung gelangen ließen, die bei H. Baerwald u. a. in dickeren Metallschichten stecken blieben und daher bei deren Resultaten nicht berücksichtigt werden konnten. Bei klaren Versuchsbedingungen (Zerlegung der primären Kanalstrahlen im elektrischen und magnetischen Felde und Ausblendung eines in bezug auf e/m und v definierten Bündels) sollte die Ausbeute an Elektronen pro auftreffendes Primärstrahlteilchen und ihre Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der auslösenden Kanalstrahlen untersucht und die an der Austrittsseite ausgelöste Sekundärstrahlung mit der an der Eintrittsseite ausgelösten verglichen werden. Im vorliegenden Falle wurden die Messungen mit Wasserstoffkanalstrahlen an Goldfolien durchgeführt.

Die Versuchsanordnung. Zur Untersuchung dieser Fragen diente im wesentlichen die gleiche Versuchsanordnung, wie sie in der früheren Arbeit (l. c., S. 357, Fig. 1) verwandt worden war, und unterschied sich von dieser lediglich durch den Ablenkungsraum A. Letzterer war im vorliegenden Falle ein Messingkasten, an dessen Wänden zwei eiserne Polschuhe isoliert angebracht waren, die zugleich als Elektroden für das elektrische Feld dienten. Die Hinterwand des

---

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.

[2]) S. W. Wien, Kanalstrahlen, Handb. d. Radiologie IV. H. Rausch von Traubenberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 283, 1920. H. Baerwald, Ann. d. Phys. **65**, 167, 1921.

[3]) H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn, ZS. f. Phys. **9**, 356, 1922.



Kastens hatte exzentrisch zur Auftreffstelle des neutralen Kanalstrahls eine Durchbohrung *O*, durch die die Kanalstrahlen in den Beobachtungsraum gelenkt werden konnten.

Zur Bestimmung der Ausbeute an Sekundärstrahlen wurde an den Ablenkungsraum *A* ein Beobachtungsraum *B* angekittet. An Stelle des Hilfsmagnets wurde jedoch im vorliegenden Falle zur Trennung der positiv und negativ in den Faradaykäfig *c* eintretenden Strahlen ein elektrisches Feld variabler Stärke zwischen Folie *f* und Faradaykäfig *c* gelegt. Zur Strommessung diente ein Drehspulgalvanometer der Firma Hartmann & Braun mit einer Empfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-11}$ Ampere.

Für die Geschwindigkeitsmessung wurde dieser Beobachtungsraum ein wenig umgeändert (Fig. 1). Da zunächst nur die Geschwindigkeit

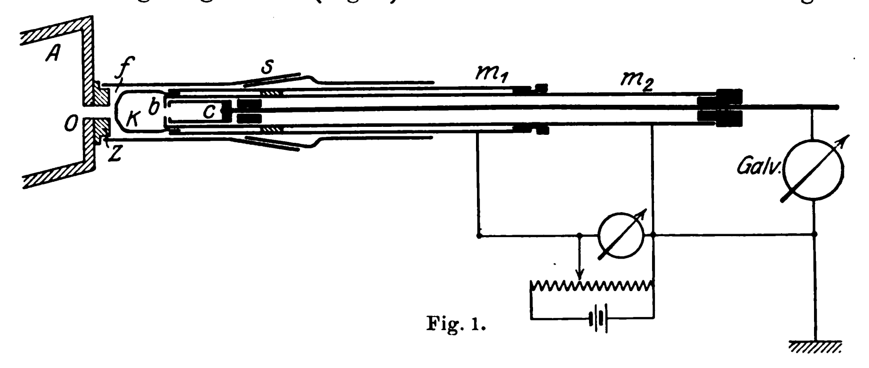


Fig. 1.

in einer bestimmten Richtung, speziell in Richtung des Primärstrahls interessierte, mußte zwischen Folie *f* und Faradayzylinder *c* eine Blende *b* angebracht werden. Wieder wurde in den Schliff *s* ein Messingrohr m_1 eingekittet mit einer durchbohrten Eisenkappe *k*, über die die Folie *f* geklebt wurde. In dieses war durch Bernstein isoliert ein zweites Messingrohr m_2 eingeführt, das vorn eine Blende *b* von 4 mm Öffnung trug. Der Abstand von der Folie *f* bis zur Blende *b* betrug etwa 15 mm. Unmittelbar hinter der Blende *b* befand sich der Faradayzylinder *c*, der an einem durch Bernstein von den übrigen Röhren isolierten Draht befestigt war und durch das Galvanometer mit der Erde in Verbindung stand. Zwischen der Folie *f* und der Blende *b* konnte eine variable elektronenverzögernde Spannung gelegt werden.

Um die auf der Austrittsseite der Kanalstrahlen ausgelöste Elektronenmenge mit der auf der Eintrittsseite ausgelösten zu vergleichen, wurde an den Zapfen *Z* des Kastens ein Beobachtungsraum aus Glas angesetzt (Fig. 2). Die austretenden Kanalstrahlen mußten zunächst ein kleines als Blende dienendes Glasröhrchen *r* passieren,

das in eine Eisenscheibe eingekittet war. Um die in der Durchbohrung O ausgelösten und von den Kanalstrahlen mitgeführten Elektronen zu entfernen, wurde diese während der Messung auf dem Potential + 35 Volt gehalten. Die Kanalstrahlen, die im Glasröhrchen r keine merklichen Elektronen mehr auslösten, trafen dann auf die Folie f. Diese konnte an einem Aluminiumhalter durch den Schliff s in den Beobachtungsraum eingeführt werden und stand mit der Erde in Verbindung. Um die an der Eintritts- und an der Austrittsseite der Kanalstrahlen ausgelösten Elektronen zur Messung zu bringen, waren zu beiden Seiten der Folie die Ringe R_1 und R_2 angebracht, von denen der jeweils zur Messung benutzte auf + 40 Volt geladen und durch das Galvanometer G mit der Erde verbunden war. Die durch

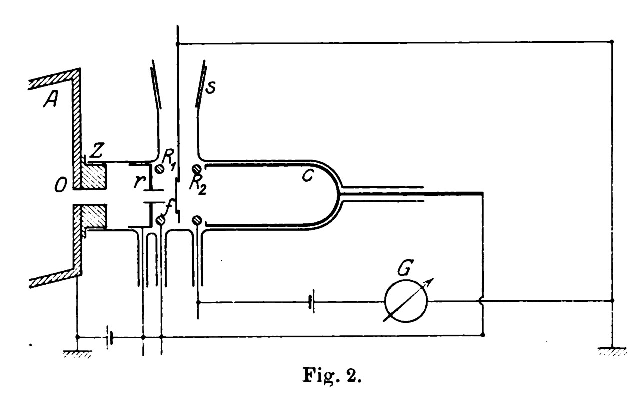


Fig. 2.

die Goldfolie hindurchgegangenen Kanalstrahlen wurden durch den in Symmetrie zur Blende b auf + 35 Volt geladenen Faradaykäfig zur Erde geleitet.

Die Bestimmung der Primärstrahlmenge. Als Kanalstrahlen wirklich definierter Geschwindigkeit wurden im vorliegenden Fall die verwandt, die den „Köpfen“ der Parabeln entsprachen. Diese hatten bei der jeweils benutzten Entladespannung die größte Geschwindigkeit, nämlich nach W. Wien, H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn (l. c.) eine solche, die ungefähr der halben Entladespannung entsprach. Dementsprechend wurde in der vorliegenden Abhandlung nicht die gemessene Entladungsspannung an der Röhre, sondern immer die wirksame beschleunigende Spannung angegeben. Als Kriterium für den „Kopf“ der Parabeln wurde nach dem Vorgang von Dechend und Hammer[1]) die Tatsache benutzt, daß in diesen die größte Menge mitgeführter Elektrizität fiel. Es wurde die Anordnung der Fig. 2

[1]) Dechend und Hammer, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 8, 34, 1911.

der früheren Arbeit (l. c.) verwandt, jedoch ohne beschleunigendes bzw. verzögerndes Feld und ohne Folie. Die Ladung der Kanalstrahlen konnte also direkt im Faradaykäfig aufgefangen und gemessen werden. Fiel nun irgend ein Teil der H^+-Parabel in die Öffnung O und damit in den Faradaykäfig, so gab das Galvanometer einen positiven Ausschlag. Durch geeignete Variation des elektrischen und magnetischen Feldes konnten dann die einzelnen Teile der Parabel über die Öffnung O weggeführt werden, bis ein maximaler Ausschlag erreicht wurde. Dieser zeigte, daß „der Parabelkopf“ gerade in die Öffnung O fiel. So wurde für den „Kopf“ der Parabel bei jeder Spannung ein bestimmtes elektrisches und magnetisches Feld gefunden. Die richtigen Ablenkungsbedingungen für die einzelnen Entladespannungen konnten also von vornherein festgelegt werden.

Dabei ergab sich für jede Spannung ein bestimmter maximaler Ausschlag, der mit steigender Spannung an der Röhre infolge der günstigeren Entstehungsbedingungen für die Kanalstrahlen stark anwuchs (Fig. 3). Dieser war ein Maß für die Zahl der positiv auf das Gold auftreffenden Teilchen und bis auf einen durch die Umladungen bedingten Faktor auch ein Maß für die gesamte auftreffende Kanalstrahlmenge. Durch diesen waren die für die Sekundärstrahlung gemessenen Ausschläge zu dividieren, um bis auf einen Faktor die Zahl der Sekundärteilchen pro auftreffendes Primärteilchen zu erhalten. Da die Möglichkeit vorlag, daß der Primärstrahl an der Öffnung O Elektronen auslöste, die auch in den Faradaykäfig hineingelangen konnten, wurde nachträglich die Primärintensität noch einmal gemessen: zunächst ohne elektrisches Feld und dann mit auf + 40 Volt aufgeladener Kappe k, die die störenden Elektronen aus dem Primärstrahl herausholte. Es ergab sich, daß nach Entfernung der Elektronen bei allen Entladespannungen der Ausschlag für die

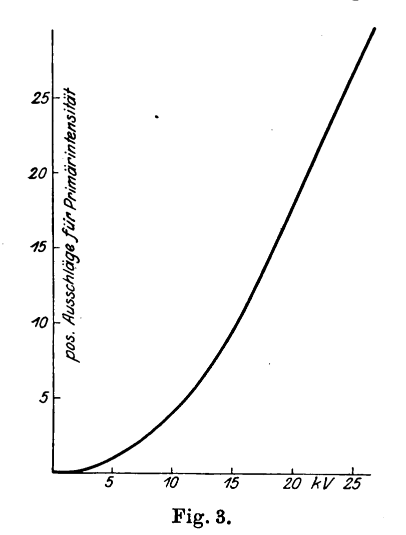


Fig. 3.

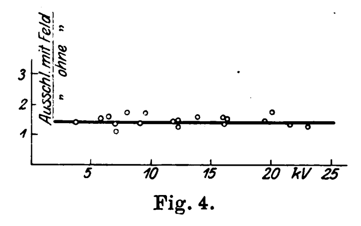


Fig. 4.

Primärintensität um das 1,5 fache stieg (Fig. 4). Die dementsprechend korrigierte Abhängigkeit der positiven Primärstrahlung von den wirksamen Spannungen ist im Diagramm der Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

Die Ausbeute an Sekundärstrahlen.

Die negative Sekundärstrahlung. Von H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn war, wie eingangs erwähnt, bereits früher eine erhebliche Elektronenemission an der Rückseite der von den Kanalstrahlen getroffenen Folie beobachtet worden. Diese Elektronen waren für die früheren Messungen störend und konnten durch einen kleinen Hilfsmagnet leicht beseitigt werden. Da es sich in der vorliegenden Untersuchung gerade um die Messung dieser handelte, mußte zwischen Folie und Faradaykäfig ein elektronenbeschleunigendes Feld gelegt werden, das auch die unter schiefen Winkeln austretenden

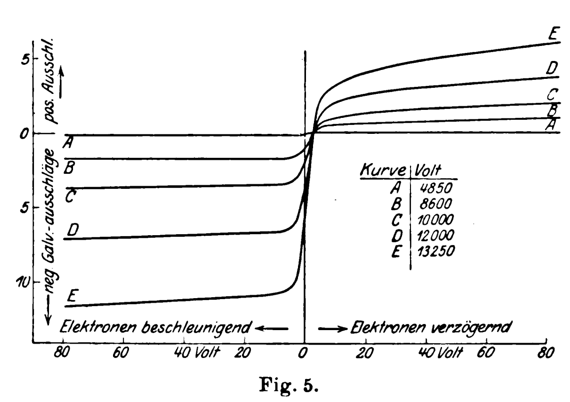


Fig. 5.

Sekundärstrahlen zur Messung bringen sollte. Lag zwischen Folie und Käfig kein Feld, so zeigte sich wie in der früheren Arbeit wegen des Überwiegens der austretenden negativen Ladung über die positive eine negative Aufladung des Faradayzylinders, die sich mit Anlegen einer elektronenbeschleunigenden Spannung vergrößerte und mit deren Steigerung schnell zu einem Sättigungswert anwuchs (Fig. 5). Legte man dagegen ein elektronenverzögerndes Feld zwischen Folie und Käfig, so blieb der negative Ausschlag zunächst erhalten, weil auch die Elektronen kleiner Anfangsgeschwindigkeit noch die austretenden positiven Teilchen an Zahl übertrafen. Bei etwa 2 Volt elektronenverzögernder Spannung wurde der Galvanometerausschlag Null. Die Elektronen mit einer größeren Geschwindigkeit als 2 Volt waren dann an Zahl den aufgefangenen positiven Teilchen gerade gleich. Mit

noch größer werdendem elektronenverzögerndem Felde wurde auch den schnelleren Elektronen der Eintritt in den Faradaykäfig verwehrt, so daß nunmehr das Galvanometer einen positiven Ausschlag zeigte, der mit steigendem Felde anwuchs bis zu einem Grenzwert bei etwa 40 Volt elektronenverzögernder Spannung. Bei 40 Volt wurden also alle Elektronen vom Faradaykäfig ferngehalten. Dann gelangten nur noch die positiven Teilchen zur Messung. Um nun das richtige Maß für die gesamte an der Austrittsseite ausgelöste Elektronenmenge zu erhalten, hatte man den bei einem elektronenverzögernden Felde von 40 Volt gemessenen positiven Galvanometeraufschlag zu dem bei einem elektronenbeschleunigenden Felde von 20 Volt gemessenen negativen Ausschlag zu addieren. Der so gemessene Gesamtausschlag für die Elektronen wurde durch die früher gemessenen Ausschläge für die Primärstrahlmenge dividiert, um die Ausbeute für ein positiv auftreffendes Teilchen zu erhalten. Indem der Druck im Entladungsraum stufenweise variiert wurde, wurden diese Messungen für wirksame Spannungen von 5000 bis 25000 Volt durchgeführt und die in dem Diagramm der Fig. 6a dargestellten Resultate gewonnen. Ob die Messungen mit einfacher oder doppelter Folie ausgeführt wurden, hatte auf den Charakter der Kurven gar keinen Einfluß. Die Ausbeute ging jedoch bei doppelter Folie auf den etwa zehnten Teil zurück. Die Kurven zeigten nun zwischen 5000 und 15000 Volt wirksamer Spannung zunächst einen schwachen Anstieg, der sich mit weiterer Steigerung der Spannung an der Röhre scheinbar nach Art eines Exponentialgesetzes ganz außerordentlich vergrößerte. Dabei ergaben sich bei 25000 Volt bis zu 8 Elektronen pro positives Primärteilchen.

Die Zunahme der Elektronenausbeute mit wachsender Spannung an der Röhre stand qualitativ mit Füchtbauers und Baerwalds Messungen im Einklang; quantitativ ergaben sich indessen Abweichungen. Baerwald beobachtete bei höheren Kanalstrahlgeschwindigkeiten mit steigender wirksamer Spannung (an der Röhre) an der Eintrittsseite der Kanalstrahlen in Metalloberflächen eine Zunahme der Ausbeute nur bis zu einem bestimmten Grenzwert, der durch die für den Elektronenaustritt aus dem Metall bestehende Grenzdicke vorgeschrieben sein sollte. Wasserstoffkanalstrahlen vermochten an Metalloberflächen höchstens 5 bis 6 Elektronen auszulösen. Die Abweichung meiner Messungen, die nicht zu einem solchen Grenzwert der Ausbeute führten, gegenüber denen von Baerwald, dürfte vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß bei Baerwald die in tieferen Metallschichten ausgelösten Elektronen stecken blieben, während im vorliegenden Falle

gerade diese zur Messung gelangten; vielleicht auch darauf, daß von den Kanalstrahlen ein Impuls in ihrer eigenen Richtung auf die Elektronen übertragen wurde, wovon weiter unten die Rede sein wird. Das exponentielle Ansteigen meiner Ausbeutekurven stand jedoch in gutem Einklang mit den Messungen Baerwalds an Gasen, wo wirklich die Gesamtzahl der ausgelösten Elektronen zur Messung gelangte und sich ebenfalls ein exponentielles Ansteigen der Kurven sowie eine erheblich größere Ausbeute zeigte. Dünne Folien schienen also hinsichtlich der Elektronenemission mit den Gasen in gewisser Analogie zu stehen. Ob bei einer höheren Kanalstrahlgeschwindigkeit, die etwa dem Maximum der Geigerschen Kurve für die Elektronenauslösung durch α-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit entsprach,

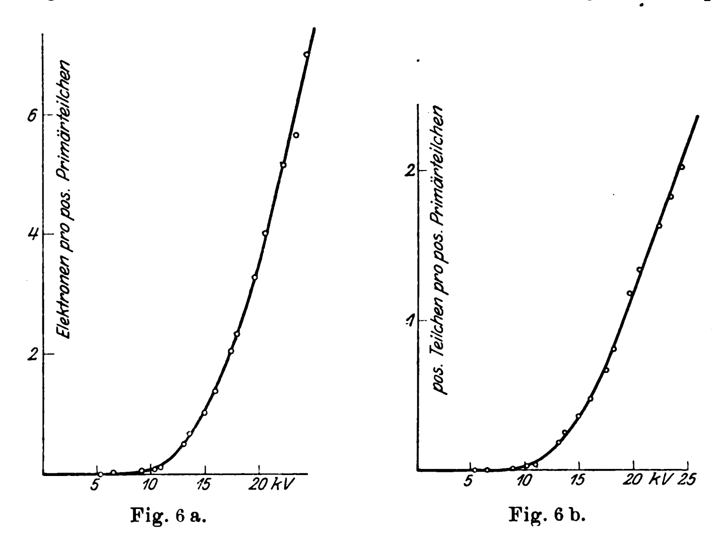


Fig. 6 a. Fig. 6 b.

auch meine Kurven zu einem Maximum führten, konnte leider nicht entschieden werden, wegen der Unmöglichkeit, zu so hohen Entladespannungen überzugehen.

Die positive Sekundärstrahlung. H. Rausch von Traubenberg und J. Hahn hatten gefunden, daß die primären Kanalstrahlen von einer bestimmten Geschwindigkeit an imstande waren, positiv durch die Goldfolie hindurchzudringen. Daß es sich dabei wirklich um Kanalstrahlen handelte, wurde sowohl durch Beobachtung am Sidotschirm wie auch durch Messung der Geschwindigkeit der hindurchgehenden Strahlen gezeigt. Mit einer der vorliegenden ähnlichen Anordnung wurden dabei Ausbeutekurven erhalten, bei denen höchstens zwei positiv durchtretende Teilchen auf zehn positiv auftreffende ent-

fielen. Bei meinen Messungen, bei denen ich eine elektronenverzögernde Spannung zwischen Folie und Faradaykäfig legte, d. h. eine solche Spannung, durch die auch etwaige am Golde ausgelöste positive Teilchen in den Käfig hineingezogen werden konnten, ergab die gemessene Ausbeutekurve eine erhebliche größere Zahl positiver Teilchen an der Austrittsseite der Folie: für zehn auftreffende positive Teilchen bis zu 25 austretende positive Teilchen (Fig. 6b). Es mußten also außer den positiv durchtretenden Kanalstrahlen noch von diesen freigemachte langsame positive Sekundärstrahlen[1]) zur Messung gelangen, für deren Entstehung in erster Linie die Zerstäubung und vielleicht auch die Befreiung von etwaigen okkludierten Gasen maßgebend sein mußte.

Die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen konnte im vorliegenden Falle auch noch direkt gezeigt werden durch die mikroskopische Untersuchung einer Goldfolie, die etwa 20 Stunden den Kanalstrahlen ausgesetzt war. Da durch einen glücklichen Zufall die Goldfolie etwas exzentrisch vom Kanalstrahl getroffen worden war, zeigte sie am Rande einen vom Kanalstrahl nicht getroffenen sichelförmigen Teil von genau gleichem Aussehen wie vor dem Versuch. Dieser war durch eine scharfe Grenze getrennt von dem anderen Teil der Folie, der unter dem Einfluß der Kanalstrahlen außerordentlich stark gelitten hatte. Wenn dieser auch noch lochfrei war, so zeigte das weit hellere Grün in der Durchsicht doch, daß das Gold hier erheblich dünner geworden, d. h. zerstäubt war.

Die weitgehende Parallelität zwischen positiver und negativer Ausbeute an Sekundärstrahlen zeigte sich noch schöner, wenn man bei den einzelnen wirksamen Spannungen an der Röhre die Zahl der ausgelösten Elektronen durch die Zahl der austretenden positiven Teilchen dividierte. Es ergab sich dann (Fig. 7), daß bei allen Spannungen an der Röhre sowohl bei einfacher wie bei doppelter Folie die Zahl der auf ein positiv austretendes Teilchen entfallenden Elektronen konstant, und zwar ungefähr gleich drei war. Es erschien also die Auslösung von positiven Teilchen und die von negativen Sekundärteilchen dieselbe Entstehungsursache zu haben[2]).

---

[1]) Der hohe Überschuß der positiv austretenden Teilchen gegenüber den positiv auftreffenden, konnte nicht allein den neutral auftreffenden Kanalstrahlteilchen zugeschrieben werden, weil man bei einem nicht leuchtenden Kanalstrahl, wie er hier benutzt wurde, wohl nur mit wenigen Umladungen rechnen durfte.

[2]) Dabei konnte allerdings die Zahl der durchtretenden positiven Primärstrahlen nicht von der der ausgelösten positiven Sekundärstrahlen getrennt werden.

Die analytische Darstellung der Ausbeutefunktion. Die allgemeine Ähnlichkeit meiner Kurven mit den von Richardson für die Elektronenemission an glühenden Drähten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen legte es nahe, meine Kurven analytisch durch eine ähnliche Funktion darzustellen, wie sie Richardson für diese theoretisch ableitete und experimentell prüfte. Ich versuchte darum, in Richardsons Formel

$$s = A T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{B}{T}}$$

an Stelle des glühelektrischen Sättigungsstromes s die auf ein

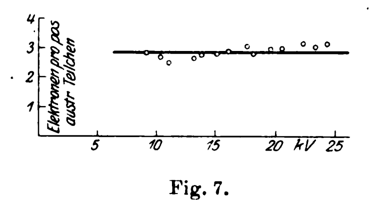


Fig. 7.

Fig. 8.

Primärteilchen entfallende Zahl N der Elektronen und an Stelle der absoluten Temperatur T die aus der wirksamen Spannung berechnete kinetische Energie des auftreffenden Einzelteilchens

$$E = e V = \frac{1}{2} m v^2$$

einzusetzen, und erhielt dann die Beziehung

$$N = A E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{B}{E}}.$$

Durch Logarithmieren ging diese in die Gleichung einer geraden Linie $y = a - b x$ über, wenn

$$x = \frac{1}{E} = \frac{1}{\frac{1}{2} m v^2} \qquad \text{und} \qquad y = \log N E^{\frac{1}{2}} = \log \frac{N}{\sqrt{\frac{1}{2} m v^2}}$$

gesetzt wurde. Man konnte also diese Beziehung leicht prüfen, indem man im Koordinatenpapier als Abszissen die für die verschiedenen wirksamen Spannungen an der Röhre berechneten Werte

$$x = \frac{1}{\frac{1}{2} m v^2}$$

und als Ordinaten in logarithmiseh geteilter Skale die zugehörigen Werte $\frac{N}{\sqrt{\frac{1}{2} m v^2}}$ eintrug. Es ergab sich dabei, daß die so errechneten Werte sich gut einer geraden Linie anschmiegten (Fig. 8). Demnach schien für die Elektronenausbeute durch Kanalstrahlen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der auftreffenden Strahlen eine ganz ähnliche Funktion zu gelten, wie für die Elektronenemission an Glühdrähten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Anwendung der logarithmierten Richardsonformel auf die Kurven für positive Ausbeute würde natürlich ebenfalls zu geraden Linien führen, da sich diese von den Kurven für die negative Ausbeute nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden (vgl. S. 362). Indessen blieb zu berücksichtigen, daß in diesen Kurven nicht nur die positive Sekundärstrahlung, sondern auch, wie bereits oben gesagt, die durch das Gold positiv hindurchgegangenen Primärstrahlteilchen mit gemessen sind. Übrigens ist ein Parallelgehen von negativer und positiver Emission auch schon von Richardson[1]) gefunden worden, und Hüttemann[2]) hat speziell die Natur der emittierten positiven Teilchen untersucht. Er fand dabei neben vielleicht geringen Spuren von O und CO noch Wasserstoffatome und -moleküle sowie Metallionen, so daß auch in diesem Punkte eine gewisse Analogie zwischen der Sekundärstrahlauslösung durch Kanalstrahlen und dem glühelektrischen Effekt zutage tritt.

Die Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen. Die Geschwindigkeitsmessung der Elektronen geschah, wie schon beschrieben, mit der Anordnung der Fig. 1, deren wesentliche Abänderung gegenüber der der Fig. 2 der früheren Arbeit in der Einführung einer Blende zwischen Folie und Faradaykäfig bestand. Es sollte dadurch verhindert werden, daß die zur Folie senkrechte Geschwindigkeitskomponente der gestreuten Elektronen eine Verschiebung der wahren Geschwindigkeitsverteilung nach kleineren Werten hin bewirkte. Es interessierte ja zunächst auch nur die Geschwindigkeit in einer bestimmten Richtung, speziell senkrecht zur Folie. Wie bei der Ausbeutebestimmung (Fig. 5) ergab sich ohne Feld eine negative Aufladung des Faradayzylinders, die sich mit Anlegen eines verzögernden Feldes sehr schnell in eine positive umwandelte und bis zu einem Sättigungswerte anstieg. Um die bei den einzelnen

---

1) Richardson, Glühelektroden, Handb. d. Rad. IV.
2) Hüttemann, Ann. d. Phys. 52, 816, 1917.

Spannungen erhaltenen Resultate direkt miteinander vergleichen zu können, wurde der ohne Feld gemessene Anfangspunkt der Kurve in den Koordinatenursprung gelegt (Fig. 9) und für den Sättigungswert in allen einzelnen Fällen die Zahl 100 angenommen. Bei dieser Art der graphischen Darstellung gaben die Ordinaten an, wieviel Elektronen in Prozenten der gesamten bei Sättigung gemessenen Menge durch die jeweilige als Abszisse aufgetragene Elektronen verzögernde Spannung vom Faradaykäfig zurückgehalten wurde. Die Steilheit der gezeichneten Kurven an den einzelnen Punkten war ein Maß für die von jeder Geschwindigkeit vorhandene Teilchenzahl. Aus

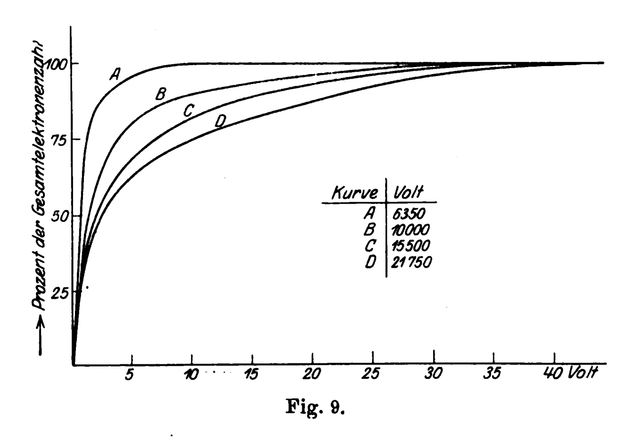


Fig. 9.

ihrer Steilheit ergab sich dann ohne weiteres, daß die Elektronen keine einheitliche Geschwindigkeit hatten, sondern eine Verteilung zeigten, bei der *die Elektronen kleiner Geschwindigkeit bei weitem überwogen.*

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärelektronen von der Primärstrahlgeschwindigkeit ließ sich der gemessenen Kurvenschar direkt entnehmen. Aus dieser konnte man ohne weiteres ablesen, daß bei 6350 Volt wirksamer Spannung höchstens 75 Proz. aller Elektronen eine Geschwindigkeit unterhalb 1,25 Volt hatten, oder in anderer Lesart: Mindestens 25 Proz. der Elektronen hatten bei einer wirksamen Spannung von

6 350	Volt	eine	größere	Geschwindigkeit	als	1,25	Volt,
10 000	„	„	„	„	„	4	„
15 500	„	„	„	„	„	7	„
21 750	„	„	„	„	„	10	„

Es trat also mit steigender Primärstrahlgeschwindigkeit eine relative Steigerung der Zahl der Elektronen

großer Geschwindigkeit ein, wobei indes bei allen Spannungen immer noch die maximale Zahl der Elektronen ganz kleine Geschwindigkeiten (0 bis 10 Volt) behielt.

Diese Resultate befanden sich in guter Übereinstimmung mit Baerwalds Messungen[1]). Ob es jedoch auch im vorliegenden Falle eine Grenze der maximal erreichbaren Geschwindigkeit für die Elektronen gab, wie sie Baerwald an der Eintrittsseite der Kanalstrahlen in Metalloberflächen bei 23 Volt fand, konnte mit der benutzten Anordnung nicht festgestellt werden, da bei hohen Spannungen die ausgelösten positiven Teilchen zu sehr störten.

Vergleich zwischen Eintritts- und Austrittsstrahlung. Um die gesamte Ausbeute für die im Golde ausgelösten Elektronen zu erhalten und den Anschluß an Baerwalds Messungen zu gewinnen, war es erforderlich, auch die an der Eintrittsseite der Kanalstrahlen ausgelöste Elektronenmenge zu bestimmen. Es wurde deswegen mit der Anordnung der Fig. 2 die auf der Austrittsseite ausgelöste Elektronenmenge mit der auf der Eintrittsseite ausgelösten verglichen. Dabei ergab sich (Fig. 10), daß bei niedrigen wirksamen Spannungen an der Röhre die Zahl der an der Eintrittsseite ausgelösten Elektronen die Zahl der an der Austrittsseite ausgelösten erheblich überstieg. Mit wachsender Spannung an der Röhre trat jedoch eine Verschiebung des Verhältnisses beider zugunsten der Austrittsstrahlung ein, bis bei etwa 25000 Volt auf beiden Seiten der Folien gleichviel Elektronen gemessen wurden. Von dieser Spannung an blieb das Verhältnis der an beiden Seiten der Folie ausgelösten Elektronenmengen konstant gleich 1, wie eine weitere Beobachtung bei 33000 Volt zeigte.

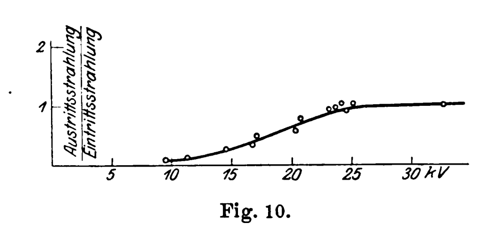


Fig. 10.

Indes konnte diese Versuchsanordnung keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da bei ihr noch als Fehlerquellen unberücksichtigt blieben: die Reflexion der Kanalstrahlen an der Eintrittsseite, ihre Absorption im Innern der Folien, ihre Zerstreuung an der Austritts-

[1]) Daß bei Baerwald die kleineren Geschwindigkeiten noch stärker überwogen, als in meinen Messungen, war darauf zurückzuführen, daß im unzerlegten Kanalstrahl, wie ihn Baerwald zur Elektronenauslösung benutzte, auch die Primärstrahlen kleiner Geschwindigkeit sehr viel zahlreicher waren.

seite sowie die Zerstäubung; auch gelangten die unter sehr schiefen Winkeln emittierten Elektronen nicht zur Messung. Deswegen ist das angeführte Resultat nur als ein vorläufiges anzusehen. Es wäre sehr wohl denkbar, daß die Beseitigung der Fehler zu einer weiteren Verschiebung des Verhältnisses der an den beiden Seiten der Folie ausgelösten Elektronen zugunsten der Austrittsstrahlung führen würde.

Ein Überwiegen der an der Austrittsseite ausgelösten Elektronen bei hohen Primärstrahlgeschwindigkeiten könnte dann auch zu Übereinstimmung mit Baerwalds Messungen führen, indem die Elektronenausbeute an der Eintrittsseite vielleicht wie bei Baerwald nur bis zu einem Grenzwert, an der Austrittsseite aber wie in vorliegender Untersuchung nach Art eines Exponentialgesetzes ansteigen würde. Eine solche Bevorzugung der Austrittsseite müßte durch Impulsübertragung von seiten der primären Kanalstrahlen auf die Elektronen hervorgerufen sein. Diese Impulsübertragung würde zugleich eine Erklärung dafür geben, daß von mir erheblich größere Sekundärstrahlgeschwindigkeiten als von Baerwald und keine maximale Geschwindigkeitsgrenze für die Elektronen beobachtet wurden. Es wäre allerdings notwendig, durch weitere Messungen an der Vorderseite dünner Folien das hier vermutete Verhalten der Elektronen zu studieren.

Bei den Messungen mit der vorliegenden Einrichtung konnte bei einfacher und doppelter Goldfolie kein nennenswerter Unterschied in der Elektronenausbeute auf der Eintrittsseite festgestellt werden, während die Menge der Austrittsstrahlen wegen der Absorption der primären Kanalstrahlen im Golde auf den zehnten Teil reduziert wurde. Das schien darauf hinzudeuten, daß die ausgelösten Elektronen nur aus den allerdünnsten Atomschichten stammten, da sie wegen ihrer geringen Geschwindigkeit in den allerdünnsten Schichten absorbiert werden konnten.

Würde man die letzten Messungen zu einer Abschätzung der Gesamtausbeute an Elektronen benutzen, so würde sich ergeben, daß diese bei 25000 Volt wirksamer Spannung mindestens doppelt so groß sein müßte, wie an der Austrittsseite allein, d. h. ein Kanalstrahlteilchen würde bei dieser Primärgeschwindigkeit mindestens 15 bis 18 Elektronen auslösen. Da jedoch, wie zuletzt gezeigt, nur die in den äußersten Schichten ausgelösten Elektronen zur Messung gelangten, wird natürlich der Betrag der gesamten, auch im Innern der Folie ausgelösten Elektronen noch erheblich größer sein; es bestand aber keine Möglichkeit, die Abschätzung im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter auszuführen.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde die von Wasserstoffkanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch dünne Goldfolien ausgelöste Sekundärstrahlung untersucht und dabei gefunden:

1. Die auf ein auftreffendes Kanalstrahlteilchen entfallende Menge an Sekundärelektronen stieg an der Austrittsseite der Kanalstrahlen mit größer werdender Primärstrahlgeschwindigkeit stark an nach einem Gesetz, das mit Richardsons Gesetz für die Elektronenemission an Glühdrähten in Abhängigkeit von der Temperaratur sehr ähnlich zu sein schien.

2. Zugleich mit der Auslösung von Sekundärelektronen wurde eine positive Sekundärstrahlung beobachtet, die scheinbar mit der Zerstäubung des Goldes durch die Kanalstrahlen zusammenhing.

3. Bei der Messung der Geschwindigkeit der Sekundärelektronen ergab sich eine Geschwindigkeitsverteilung, bei der die kleinsten Geschwindigkeiten außerordentlich stark hervortraten, während die Elektronen höherer Geschwindigkeit nur verhältnismäßig selten waren.

Mit steigender Geschwindigkeit der primären Kanalstrahlen nahmen die prozentualen Beträge der Elektronen kleiner Geschwindigkeit ab, die der höheren Geschwindigkeiten zu, aber so, daß noch die Mehrzahl der Elektronen ganz kleine Geschwindigkeiten (0 bis 10 Volt) behielt.

4. Ein Vergleich zwischen der an der Eintrittsseite der Kanalstrahlen und der an der Austrittsseite ausgelösten Elektronenmenge zeigte, daß das Verhältnis beider mit wachsender Spannung an der Röhre zugunsten der Austrittsstrahlung zunahm und sich zwischen 25000 und 30000 Volt wirksamer Spannung dem Werte „Eins" näherte.

Es ist wahrscheinlich, daß dieses Verhältnis unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln noch Werte größer als „Eins" erreichen kann.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut II der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rausch von Traubenberg angefertigt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Rausch von Traubenberg, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen besonderen Dank auszusprechen.

Rostock, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1923.

Röntgenspektroskopie an organischen Verbindungen.

Von **Karl Becker** und **Herta Rose** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 20. Februar 1923.)

Im Anschluß an eine frühere mit Herrn Jancke gemeinsame Arbeit [1]) und an die Ergebnisse Braggs [2]) über die Struktur organischer Kristalle, wurden noch eine Anzahl organischer Verbindungen der Strukturanalyse unterworfen. Zur eindeutigen Auswertung der Röntgenogramme wurde das seinerzeit vorgeschlagene Drehkristallverfahren verwendet, welches darin besteht, daß ein Kristallsplitterchen während der Aufnahme im monochromatischen Röntgenlicht gedreht wird. Es entsteht dann auf einer dahinter stehenden Platte ein „vollständiges Spektraldiagramm“ nach Seemann [3]). Zum erstenmal wurde diese Methode von Rinne und Schiebold [4]) zu Strukturanalysen verwendet. Eine geometrische Abteilung solcher „Faserdiagramme“ (welche man auch in einem nach einer bevorzugten Richtung orientierten Kristallitkonglomerat erhält) veröffentlichte vor kurzem Polanyi [5]).

In unserer früheren Arbeit hatten wir versucht, durch hydraulisches Pressen des kristallinen Pulvers einen Richtungseffekt zu erzielen, welcher eine teilweise Auflösung der Interferenzkreise zu einzelnen Kreissektoren bewirkte. Es entstanden so Übergangsstadien vom Debye-Scherrer-Ringdiagramm zum vollständigen Spektraldiagramm nach Seemann. Diese Methode hat jedoch den Nachteil einer teilweisen Deformation des Raumgitters bei den leicht deformierbaren Molekülgittern der organischen Verbindungen.

Substanzen, welche eine weniger scharfe Orientierung durch Druck aufwiesen, wurden unter Zuhilfenahme ihrer kristallographischen Daten ausgewertet. Es wurde versucht, für eine Anzahl möglicher Elementarkörper die Lage der möglichen Interferenzmaxima zu berechnen und diese theoretisch berechneten Werte mit den experimentell gemessenen verglichen [6]). Bei allen bisher von uns veröffentlichten

---

[1]) Becker und Jancke, ZS. phys. Chem. **99**, 242, 267, 1921.
[2]) Bragg, Proc. Phys. Soc. London **34**, 33, 1921.
[3]) Seemann, Phys. ZS. **20**, 169, 1919.
[4]) Rinne, Abh. d. math.-phys. Kl. d. sächs. Akad. d. Wiss. **38**, Nr. 3, 1921. Schiebold, ZS. f. Phys. **9**, 180, 1922.
[5]) Polanyi, ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921 und Weißenburg, ZS. f. Phys. **9**, 12; **10**, 44, 1922.
[6]) Becker, Dissertation Dresden 1922.

Verbindungen wie auch bei den von Bragg bearbeiteten Substanzen hatte sich Übereinstimmung der aus dem Röntgenogramm berechneten Zahlen mit den kristallographischen Abmessungen ergeben. Bei anderen Verbindungen war es nicht möglich, die theoretisch abgeleiteten Werte mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen. Es wurde jetzt deshalb zu der Drehkristallmethode gegriffen, um aus dem vollständigen Spektraldiagramm, welches ein eindeutiges Auswerten ermöglicht, Aufschlüsse über diese Unstimmigkeit zu bekommen. Dabei ergab sich, daß bei manchen dieser makroskopisch wohl nur ungenau zu messenden Kristalle ein goniometrisch festgelegter Parameter des Achsenkreuzes zu dem röntgenographisch ermittelten (aus den absoluten Abmessungen des Elementarkörpers berechneten) Achsenabschnitt im Verhältnis zweier einfacher ganzer Zahlen steht.

Für die experimentelle Durchführung der Versuche wurde eine Gasentladungsröhre mit Cu-Strahlung nach Hadding[1]) benutzt. Meistens genügten zwei bis drei Aufnahmen zur vollständigen Auswertung einer Substanz in zwei oder drei zueinander senkrechten Richtungen. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 1 Proz.

Resultate.

1. Dibenzyl, $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. $M = 182$.

Gemessen: monoklin holoedrisch,

$a:b:c = 2{,}0806:1:1{,}2522$, $\beta = 115^0 54'$. $d = 1{,}100$.

Berechnet: $a = 12{,}7$ Å, $b = 6{,}1$ „, $c = 7{,}4$ „, $\beta = 119^0$; $a:b:c = 2{,}082:1:1{,}211$.

$V = 503$ Å^3. Für 2 Moleküle ist $d = 1{,}185$.

2. Stilben, $C_6H_5.CH = CH.C_6H_5$. $M = 180$.

Gemessen: monoklin holoedrisch,

$a:b:c = 2{,}1702:1:1{,}4003$, $\beta = 114^0 6'$. $d = 1{,}156$.

Berechnet: $a = 9{,}6$ Å, $b = 8{,}9$ „, $c = 12{,}6$ „, $\beta = 118^0 40'$; $a:b:c = 1{,}077:1:1{,}415$.

$V = 945$ Å^3. Für 4 Moleküle ist $d = 1{,}246$.

Der berechnete Achsenabschnitt 1,077 verhält sich zu dem goniometrisch gemessenen Wert 2,1702 wie 1:2.

[1]) Hadding, ZS. f. Phys. 3, 369, 1920.

3. Benzil, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. $M = 210$.

Gemessen: rhomboedrisch enantiomorph,

$\alpha = 78^0 13'$ ($a:c = 1:1{,}6322$). $d = 1{,}38$.

Berechnet: $a = 8{,}15$ Å, $c = 13{,}46$ „ } $a:c = 1:1{,}652$.

$V = 730$ Å³. Für 3 Moleküle ist $d = 1{,}415$.

Aus diesem dreifach primitiven trigonalen Prisma ergibt sich das einfach primitive Grundrhomboeder mit einer Kantenlänge $r = 6{,}52$ Å und dem Kantenwinkel $\alpha = 77{,}52^0$. $V = 243$ Å³ mit einem Molekül.

4. Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3.CH$. $M = 244$.

Gemessen: rhombisch holoedrisch,

$a:b:c = 0{,}5716:1:0{,}5867$. $d = 1{,}135$.

Berechnet: $a = 13{,}40$ Å, $b = 11{,}85$ „, $c = 6{,}85$ „ } $a:b:c = 1{,}140:1:0{,}578$.

$V = 1090$ Å³. Für 3 Moleküle ist $d = 1{,}103$.

Da $b = c\sqrt{3}$ ist, könnte der Elementarkörper orthorhombisch sein. Auch hier ist das Verhältnis des berechneten Parameters 1,140 zu dem optisch gemessenen Wert 0,5716 wie 2 : 1.

5. Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3.OH$. $M = 260$.

Gemessen: Trigonal,

$\alpha = 116^0 52'$ ($a:c = 1:0{,}6984$). $d = 1{,}209$.

Berechnet: $a = 16{,}5$ Å, $c = 8{,}8$ „ } $a:c = 1:0{,}534$.

$V = 2070$ Å³. Für 6 Moleküle ist $d = 1{,}234$.

Aus dem dreifach primitiven trigonomen Prisma ergibt sich wieder die Kante des Grundrhomboeders zu $r = 13{,}3$ Å und der Kantenwinkel $\alpha = 109^0$. $V = 690$ Å³ mit 2 Molekülen.

Die gemessenen und berechneten Abschnitte der c-Achse stehen im Verhältnis 0,6989 : 0,534 = 4 : 3.

6. Mannit, $C_6H_{14}O_6$. $M = 182$.

Gemessen: rhombisch,

$a:b:c = 0{,}6577:1:0{,}5121$. $d = 1{,}521$.

Berechnet: $a = 10{,}36$ Å, $b = 8{,}1$ „, $c = 4{,}55$ „ } $a:b:c = 1{,}275:1:0{,}562$.

$V = 384$ Å³. Für 2 Moleküle ist $d = 1{,}555$.

Das Verhältnis der a-Achsenabschnitte ist 0,6577 : 1,275 = 1 : 2.

7. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. $M = 342$.
Gemessen: monoklin hemimorph,

$$a:b:c = 1{,}2595:1:0{,}8782,\ \beta = 103^0\,30'.\quad d = 1{,}55.$$

$$\text{Berechnet: } \left.\begin{aligned} a &= 10{,}65\ \text{Å} \\ b &= 8{,}70\ \text{„} \\ c &= 8{,}00\ \text{„} \end{aligned}\right\} a:b:c = 1{,}225:1:0{,}920.$$

$$\beta = 105{,}74^0.$$

$$V = 713\ \text{Å}^3.\quad \text{Für 2 Moleküle ist } d = 1{,}574.$$

Aus diesem Resultate geht in kristallchemischer Hinsicht hervor, daß die Übereinstimmung der kristallographischen Achsenverhältnisse bei sehr vielen verwandten Verbindungen wie Dibenzyl und Stilben [1]) noch keine weiteren Schlüsse erlaubt. Die Struktur der gesättigten und ungesättigten Verbindung scheint außer einer gleichen Kantenlänge des Elementarkörpers keinerlei Analogie aufzuweisen. Die doppelte Molekülzahl der ungesättigten Verbindung sowie die Verschiedenheit der Lage und Intensität der Interferenzmaxima lassen im Gegenteil eine ziemlich verschiedene Gitterstruktur vermuten. Das Raumgitter des Dibenzyls entsteht also nicht aus dem Raumgitter des Stilbens durch Anlagerung zweier H-Atome. Daß die ungesättigten Verbindungen gegenüber den gesättigten meistens die doppelte Molekülzahl bei gleicher Symmetrie aufweisen [vgl. auch Malein- und Bernsteinsäure sowie deren Anhydride, Azo- und Hydrozobenzol] [2]), läßt Schlüsse auf eine Polymerisation im festen kristallinen Aggregatzustand zu. Es würden dann zwei ungesättigte Moleküle einen Fundamentalbereich [3]) bilden. Im Benzil wurde das erste Mal ein einmolekularer Elementarkörper nachgewiesen. Triphenylmethan und Triphenylcarbinol zeigen keinerlei strukturelle Ähnlichkeit. Für Mannit und Rohrzucker sind zwei Abmessungen des Elementarkörpers gleich. Die Kantenlänge von etwa 10,5 Å würde ungefähr der Länge der Hexankette entsprechen. Die Gruppierung der H und OH Substituenten zweier Hexosen würde in der Projektion eine Fläche von etwa $8{,}1 \times 4{,}5$ Å² einnehmen. Im Elementarkörper des Rohrzuckers,

[1]) Tolan ($C_6H_5C \equiv C \, . \, C_6H_5$) stand mir nicht zur Verfügung.

[2]) Becker und Jancke, l. c.

[3]) Der Fundamentalbereich ist der größte mögliche Bereich des Elementarkörpers, welcher kein Symmetrieelement enthält. Sämtliche Fundamentalbereiche müssen sich durch alle Deckoperationen des Systems in Lagen überführen lassen, die sich lückenlos zu dem Elementarparallelepiped zusammensetzen. Bei symmetrielosen Molekülen ist er meist mit dem Molekülbereich identisch. Umfaßt der Fundamentalbereich mehrere Molekülbereiche, so liegt eine Polymerisation vor. Vgl. Becker und Jancke, l. c. Auch Reis, ZS. f. Phys. **1**, 212, 1920.

wo wir vier Hexosenreste haben, besitzt die dritte Abmessung mit 8,7 Å etwa den doppelten Wert der entsprechenden Kante des Mannits (4,55 Å). Für diese beiden Hexanderivate sind also weitgehende strukturelle Ähnlichkeiten zu erwarten. Ob dies auch bei anderen Kohlehydraten der Fall ist, ist bis jetzt noch nicht festgestellt.

Einen Teil der Präparate verdanken wir Herrn Prof. Dr. Herzog-Berlin-Dahlem. Für die experimentelle Durchführung der Untersuchung standen uns die Mittel der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Forschungsgesellschaft des Osram Konzerns), Berlin, zur Verfügung, wofür wir auch hiermit unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Über die Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen und ihre Anwendung zur Intensitätsmessung.

Von **A. Bouwers** in Eindhoven (Holland).

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1923.)

Der Zweck der Messungen, über welche im folgenden berichtet werden soll, war die Untersuchung des für die Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen gültigen Schwärzungsgesetzes, und zwar in bezug auf die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungszeit, der Intensität und der Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Für das Gebiet kleiner Schwärzungen haben Friedrich und Koch[1]) sowie Glocker und Traub[2]) Proportionalität der Schwärzung mit Belichtungszeit und Intensität festgestellt, jedoch ist aus den Messungsergebnissen dieser Autoren bereits zu entnehmen, daß die Schwärzungskurve bei größeren Schwärzungen erheblich von der Anfangsgeraden abweicht. Im folgenden wird gezeigt werden, daß sich die Abhängigkeit der Schwärzung der photographischen Platte durch Röntgenstrahlen von Belichtungszeit und Intensität mit großer Genauigkeit durch eine sehr einfache Formel mit zwei Konstanten darstellen läßt, wobei außerdem die eine der beiden Konstanten von der Wellenlänge unabhängig ist. Ferner sollen einige Beispiele für photographische Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen gegeben werden, welche die Brauchbarkeit dieser Methode erweisen.

Geprüftes Material. Hauptsächlich haben wir im Hinblick auf die kleine Schleierschwärzung und verhältnismäßig große Empfindlichkeit Gevaert Sensima-Platten benutzt. Es ist jedoch durch besondere Versuche festgestellt worden, daß andere Plattensorten, insbesondere Agfa- und Hauff-Röntgenplatten, nicht wesentlich abweichen. Als Entwickler benutzten wir Agfa Rodinal ohne Bromkalium. Wir konnten jedoch auch feststellen, daß andere Entwickler sich nicht wesentlich anders verhielten. Glycin und die von Glocker und Traub verwendeten Entwickler verhalten sich wie Rodinal.

Versuchsanordnung. Unter eine Bleiplatte von 6 mm Dicke mit einer viereckigen Öffnung von 5 mm konnte eine photographische

---

[1]) Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914.
[2]) Phys. ZS. **22**, 345, 1921.



Platte in einem verstellbaren Schieber 25 verschiedene Stellungen einnehmen, so daß fünf Reihen von fünf Feldern hintereinander belichtet wurden. Um Störung durch Sekundärstrahlen zu vermeiden, erwies es sich als notwendig, unter der photographischen Platte eine dünne Aluminiumplatte anzubringen. Die Belichtung erfolgte immer mit direkten Röntgenstrahlen, entweder heterogen oder monochromatisch. Intensitätsvariationen wurden durch Veränderung des Abstandes Brennfleck–Platte erzielt. Im Falle vorwiegend weicher Strahlen erwies es sich als notwendig, den langwelligsten Anteil mittels eines Aluminiumfilters zu absorbieren, um Fehler durch Luftabsorption zu vermeiden. Die Platten wurden mit einem Mikrophotometer von Moll[1]) photometriert, bei welchem die Intensitäten I_0 bzw. I des durch den ungeschwärzten bzw. den geschwärzten Teil der Platte hindurchgehenden Lichtes durch die der Intensität proportionalen Ausschläge des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers gemessen werden. Diese Ausschläge wurden automatisch auf eine drehende Trommel photographisch registriert. Wir werden unter der Schwärzung Z stets verstehen: den Briggschen Logarithmus des Verhältnisses des durch einen ungeschwärzten und durch einen geschwärzten Teil der Platte tretenden Lichtes, also:

$$Z = \log \frac{I_0}{I}.$$

1. Die Schwärzung als Funktion der Belichtungszeit. Mit einer sehr sorgfältig konstant gehaltenen Röntgenröhre wurden zunächst hintereinander eine große Anzahl Felder während gleicher Zeiten belichtet. Die auf diese Weise erhaltenen Schwärzungen waren, wenn man nur Teile der Platte benutzte, die mindestens 2 cm vom Plattenrande entfernt sind, so konstant, daß die größte Abweichung vom Mittelwerte nie mehr als 3 Proz. betrug. Dies zeigt, daß die photographische Platte ein brauchbares Mittel zur Intensitätsvergleichung ist.

Sodann wurden die Serienaufnahmen gemacht zur Bestimmung der Schwärzung als Funktion der Belichtungszeit (heterogenes Röntgenlicht). Wir untersuchten Schwärzungen bis $Z = 2$.

Die Kurven, welche die erhaltene Schwärzung als Funktionen der Belichtungszeit darstellt, verlaufen bei langer Entwicklung im Gebiete kleiner Schwärzungen annähernd geradlinig in Übereinstimmung mit den Versuchen von Friedrich-Koch und Glocker-Traub. Der Verlauf der Kurven im Gebiete größerer Schwärzungen ließ sich mit

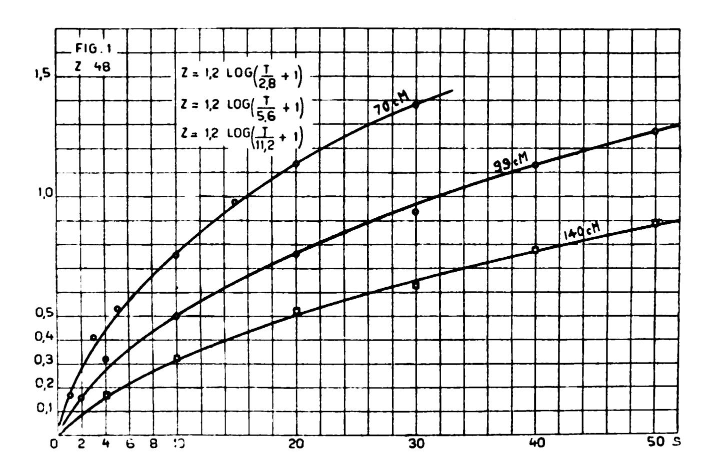
[1]) Siehe u. a. Bericht Kon. Ak. Wiss. Amsterdam 28, 566, 1919.

großer Genauigkeit durch die folgende, von Busé[1]) aus Beobachtungen am sichtbaren Licht abgeleitete Formel darstellen:

$$Z = C \log (t/\tau + 1)\ ^{2)}.$$

Hierin sind C und τ Konstanten. Es sei noch bemerkt, daß Busé seine Formel nur gültig gefunden hat, wenn ein Entwickler ohne Bromkaliumzusatz benutzt wurde. Ähnliche Erfahrungen machten auch wir bei Röntgenstrahlen.

In Fig. 1 und folgenden sind die Ergebnisse einiger Meßreihen dargestellt. Die ausgezogenen Kurven sind nach der obigen Formel



berechnet, wobei die Konstanten C und τ mit Hilfe zweier Punkte bestimmt wurden.

Die Tatsache, daß Busé dieselbe Formel für sichtbares Licht gültig gefunden hat, deutet darauf hin, daß es sich bei der Schwärzung der photographischen Platte durch Licht und durch Röntgenstrahlen um denselben Vorgang handelt. Freilich ist für sichtbares Licht von verschiedenen Autoren ein Abweichen des Verhaltens gefunden worden. Es sei aber hier auf Versuche von Toy[3]) hingewiesen, welcher einen Einfluß der Korngröße findet. Mit wachsender Korn-

[1]) Untersuchungen in dem physikalischen Laboratorium der Universität Utrecht. Mitt. Ned. Nat. Ver. 1922. Physica März 1922, Nr. 3.

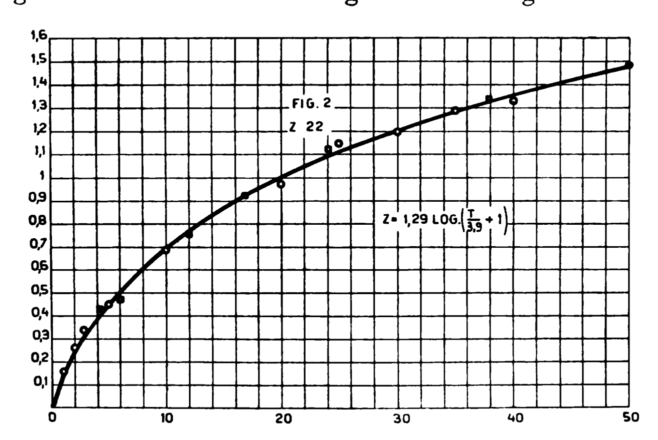
[2]) Anm. b. d. Korrektur: Diese Formel stimmt für Schwärzungen ungefähr 1. mit einer Exponentialformel von der Form $Z = a(1 - e^{-bt})$ (vgl. M. Blau und K. Altenburger, ZS. f. Phys. **12**, 315, 1923 und auch Silberstein), 2. bei geeigneter Wahl der Konstanten a und b innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler überein. Im gesamten untersuchten Gebiet stellt unsere Formel die Ergebnisse der Beobachtungen besser dar.

[3]) Phil. Mag. (6) **44**, 352, 1922, Nr. 260. Siehe besonders Fig. 10, S. 365.

größe nähern sich seine Kurven der von uns für Röntgenstrahlen gefundenen Form.

Es scheint demnach, als ob Abweichungen von dem einfachen Gesetz auftreten, wenn die Wellenlänge vergleichbar wird mit der Korngröße. Dies wäre im Einklang mit den Betrachtungen von Silberstein[1]).

Die Konstante C in der Formel (1) ist in hohem Maße von der Entwicklungszeit abhängig, und zwar nimmt sie mit steigender Entwicklungszeit zu. Nach zehnminutiger Entwicklung mit Rodinal 1/20



bei 18° C und Sensimaplatten hat C annähernd seinen Höchstwert erreicht.

Es zeigte sich, daß bei Vergrößerung der Entwicklungszeit jede Schwärzung im gleichen Verhältnis vergrößert wurde. Wir fanden im Einklang mit Sheppard und Mees[2]) die Beziehung:

$$Z_t = Z\,(1 - e^{-at}),$$

worin a ungefähr 0,25 ist.

2. Die Schwärzung als Funktion der Intensität. Fig. 1 zeigt die durch eine Aufnahmeröhre (Philips RI) bei 2 Milliamp. und 11 cm Parallelfunkenlänge (Spitze–Platte) in Entfernungen von 140, 99 und 70 cm durch ein Aluminiumfilter von 2 mm hervorgerufenen Schwärzungen.

Aus der Figur geht hervor, daß zwei- und vierfache Intensitäten zwei- bzw. vierfachen Belichtungszeiten entsprechen.

Fig. 2 zeigt die Schwärzung durch eine solche Röhre bei 3 Milliamp. und 12 cm Parallelfunkenlänge. Durch die Vierecke sind

---

[1]) Phil. Mag. (6) **44**, 257, 1922, Nr. 259; (6) **44**, 962, 1922, Nr. 263.

[2]) ZS. f. wiss. Phot. **3**, 354, 1905.

die Schwärzungen bezeichnet, in verschiedenen Entfernungen, alle bei 6 Sekunden Belichtungszeit herbeigeführt. Die Entfernungen sind in Zeiten umgerechnet unter der Voraussetzung, daß

$$Z = f(It).$$

Tatsächlich zeigt sich, daß in dem Schwarzschildschen Gesetz

$$Z = f(It^p)$$

der Exponent p, der bei gewöhnlichem Lichte kleiner ist als die Einheit, im Falle der Röntgenstrahlen sehr wenig von der Einheit abweicht.

Durch Betrachtung gleicher zu verschiedenen Intensitäten und Belichtungszeiten gehöriger Schwärzungen findet man p aus:

$$I_1 t_1^p = I_2 t_2^p,$$

$$p = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log t_1 - \log t_2}.$$

In Tabelle 1 findet man eine Anzahl Mittelwerte aus einigen Reihen von Messungen mit dem Ergebnis

$$p = 0{,}99 \pm 0{,}02$$ [1]).

Tabelle 1.

	Nummer der Platte					
	Z 19	Z 22	Z 26	Z 31	Z 36	Z 48
Mittelwerte p .	1,00	0,99	0,93	1,03	0,98	1,00

Bei diesen Messungen wurden Intensitäten angewendet im Verhältnis 1 : 9.

Nimmt man für p die Einheit, so finden wir also

$$Z = C \log (It/a + 1).$$

Die Konstante a hierin kann demnach zum Vergleich verschiedener Röntgenröhren unter gleichen Bedingungen dienen.

Wie sich jedoch später zeigen wird (Fig. 3 u. 4), ist es bei den Intensitätsvergleichen keineswegs notwendig, daß die Konstanten berechnet werden. Sogar Photometrieren ist oft nicht notwendig.

3. Der Einfluß der Wellenlänge. Die drei verschiedenen Wellenlängen, womit wir gearbeitet haben, sind die K_α-Linien von Platin, Molybdän und Kupfer, dadurch erhalten, daß die direkten

---

[1]) Glocker und Traub fanden ein ähnliches Ergebnis für homogene Strahlung.



Röntgenstrahlen von Platin-, Molybdän- und Kupferantikathoden mit einem Metall von soviel kleinerer Atomnummer gefiltert wurden, so daß die K_β-Linien und kleineren Wellenlängen jedesmal gänzlich absorbiert wurden.

In Tabelle 2 findet man die Daten. Das Verfahren, auf diese Weise monochromatische Strahlen zu erhalten, ist von Hull[1]) bereits auf Molybdänstrahlen angewendet worden.

Tabelle 2.

Antikathode	Filter	Wellenlängen des durchgelassenen Lichtes
Platin	0,4 mm Wolframpulver	$0,18 \times 10^{-8}$ cm
Molybdän	0,3 „ Zirkonoxyd	$0,71 \times 10^{-8}$ „
Kupfer	0,002 „ Nickel	$1,54 \times 10^{-8}$ „

Im Falle des Kupfers war das Nickelfilter als Fenster in der Röhre angebracht[2]).

Zunächst ergab sich, daß die Schwärzungsformel auch für homogene Kupfer-, Molybdän- und Platinstrahlen gilt, wie nach obigem zu erwarten war.

Ferner wurde geprüft, ob C von der Wellenlänge abhängig ist oder nicht. Aus unseren Beobachtungen mit gewöhnlichen Röntgenstrahlen geht keine systematische Änderung von C bei Parallelfunkenlängen von 6 bis 22 cm hervor.

Nimmt man Reihen von verschiedenen Wellenlängen auf derselben Platte auf, so findet man Schwärzungsdiagramme genau wie in Fig. 5.

Diese Figur ist der Tabelle 6 auf S. 350 des Artikels von Glocker und Traub (s. oben) entnommen. Die Figur zeigt zugleich, daß auch die Beobachtungen dieser Autoren sich gut durch unsere Formel darstellen lassen. Das Zusammenfallen der Kurven in dieser Figur für Selen und Silber, nachdem die Abszissen von einem von beiden im richtigen Verhältnis vergrößert worden sind, bedeutet das Konstantbleiben von C.

Aus Tabelle 3 gehe beispielsweise hervor, wie auf diese Weise bei Kupfer- und Platinschwärzungen C konstant bleibt. Man sieht nämlich, daß die zu gleichen Schwärzungen gehörigen Zeiten mit Kupfer- und Platinstrahlen im konstanten Verhältnis 1 : 2,1 stehen.

[1]) Siehe Phys. Rev. **10**, 661, 1917, Nr. 10.

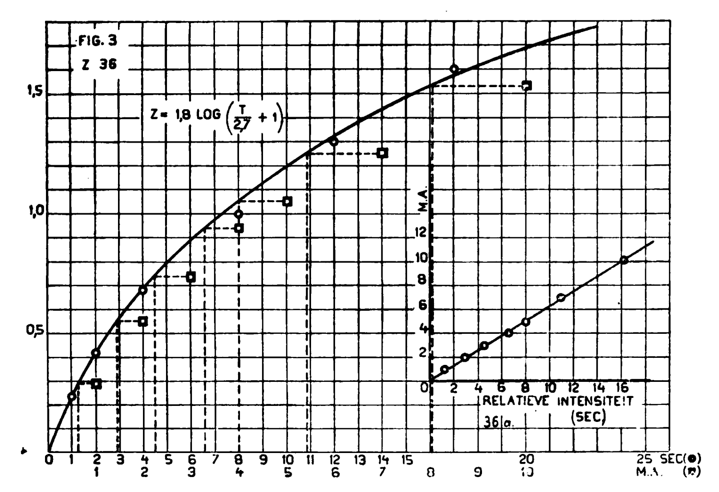
[2]) Eine solche Röhre war in diesem Laboratorium auch von Dr. H. C. Burger schon gebraucht.



Tabelle 3.

Belichtungs-zeiten	Kupfer .	8,4	12,6	16,8	21	25,2	33,6	67,2
	Platin. .	4	6	8	10	12	16	32
Schwärzung	Kupfer .	0,30	0,44	0,55	1,00	0,74	0,87	1,25
	Platin. .	0,31	0,45	0,55	0,98	0,74	0,84	1,24

Das Konstantbleiben des C wäre im Einklang mit den von Busé gemachten Erfahrungen (s. oben), daß für das gewöhnliche Licht C gleichfalls von der Größenordnung der Einheit sei.

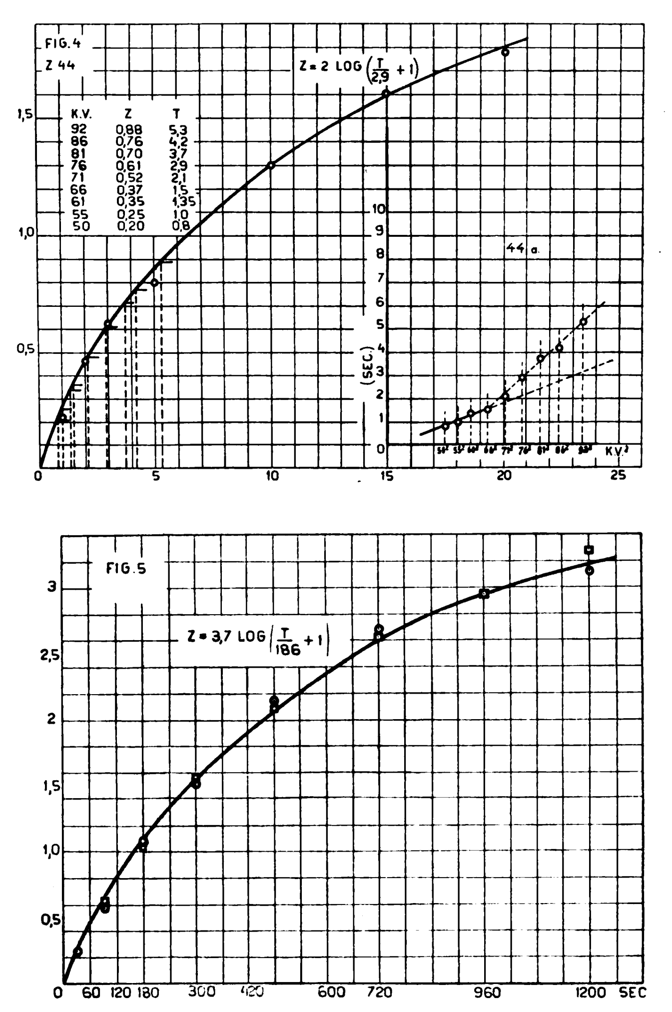


4. **Anwendungen.** Als Beispiel für die Durchführung einer photographischen Intensitätsmessung wurde zunächst die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenstrahlung von der Größe des durch die Röhre fließenden Stromes untersucht. Hierzu wurde auf derselben Platte zuerst eine Reihe von Schwärzungen mit verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen, die als Schwärzungsskala dient. Da die Schwärzung von $(I.t)$ abhängt, kann die Zeitskala als Intensitätsmaß bei der verwendeten Platte mit der bestimmten Entwicklungsweise dienen. Darauf wird eine Reihe mit verschiedener Stromstärke unter sonst gleichen Verhältnissen aufgenommen.

In Fig. 3 ist die Zeitschwärzungskurve für eine gewisse Röhre gezeichnet. Die Vierecke bezeichnen Schwärzungen bei verschiedener Stromstärke. Die Stromstärke ist auch auf der Zeitachse aufgetragen. Die Konstruktion zeigt zur Genüge, wie von Schwärzung auf Zeit übergegangen wird.

In Fig. 3a ist als Abszisse die als Maß für die relative Intensität dienende Zeit und als Ordinate der Röhrenstrom in Milliampere auf-

getragen. Die Intensität ergibt sich als proportional mit dem durch die Röhre gehenden Strom im Einklang mit früheren Messungen [1]).



Es ergibt sich also, daß die Energie proportional der Anzahl gehemmter Elektronen ist.

Auf die gleiche Weise wurde (Fig. 4) untersucht, wie bei konstantem Strom die Intensität mit der Spannung zunimmt. Die Spannung wurde durch die Funkenlänge (Spitze–Platte) gemessen [2]).

---

[1]) Siehe z. B. Ledoux-Lebard et Dauvillier, Physique des Rayons X.
[2]) Benutzt wurde die Tabelle aus Kaye, X-Rays, S. 101.

Man sieht, daß die Intensität annähernd linear mit dem Quadrat der angelegten Spannung zunimmt, bis die Spannung hoch genug wird, um die Eigenstrahlung der Antikathode zu erregen. In der Nähe von 67 Kilovolt, womit die Frequenz der Absorptionsgrenze von Wolfram ($0{,}178 \times 10^{-8}$ cm) etwa übereinstimmt (nach der Beziehung $eV = h\nu$), steigt die Energie plötzlich.

Auf den anscheinend geraden Verlauf der Kurve im Gebiete der höheren Spannungen darf man nicht zu viel Wert legen, weil hier eigentlich Strahlen von verschiedener Zusammenstellung verglichen werden und es sich immer um Strahlung nach Absorption durch die Glaswandung der Röhre handelt. Der scharfe Knick ist jedoch wesentlich und reproduzierbar bei jedem Antikathodenmetall.

Zusammenfassung. 1. Es zeigt sich, daß die Schwärzung einer photographischen Platte durch Röntgenstrahlen als Funktion der Belichtungszeit durch die Beziehung

$$Z = C \log (t/\tau + 1),$$

worin C und τ Konstanten sind, dargestellt werden kann.

Dieselbe Formel ist von Busé als für gewöhnliches Licht zutreffend gefunden.

2. Für Röntgenstrahlen ist der Exponent p in der Formel von Schwarzschild:

$$Z = f(It^p),$$

mit großer Annäherung gleich 1, das Schwärzungsgesetz lautet also:

$$Z = C \log (It/a + 1).$$

3. Die Konstante C ist nicht von der Wellenlänge abhängig, nimmt aber asymptotisch mit der Entwicklungszeit zu.

4. Mit Hilfe photographischer Intensitätsmessung wird die Abhängigkeit der Intensität der von einer Röhre ausgehenden Röntgenstrahlung von Strom und Spannung untersucht.

Eindhoven (Holl.), Phys. Lab., Philips' Glühlampenfabr., A.-G.



Zur Begründung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes und über seine Bedeutung für photochemische und chemische Vorgänge.

Von **Fritz Weigert** in Leipzig.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1923.)

§ 1. Von Einstein wurde das „photochemische Äquivalentgesetz“ auf zwei verschiedenen Wegen abgeleitet. Der erste [1]) untersuchte das Gleichgewicht einer idealen photochemischen Reaktion thermodynamisch. Dabei wurde ein Ausdruck für die Strahlungsdichte u einer Frequenz ν erhalten, der mit dem entsprechenden aus der Wien-Planckschen Strahlungstheorie gleichgesetzt wurde. Dies war nur dann möglich, wenn die bei dem photochemischen Umsatz eines Gramm-Mols verbrauchte Strahlungsenergie

$$Q = Nh\nu$$

war. Die Vorstellung des Energiequantums wurde also aus der Strahlungstheorie, in der sie entstanden war, auf die photochemischen Elementarprozesse übertragen.

Der zweite Weg der Ableitung [2]) geht umgekehrt von der Erfahrung aus, daß zahlreiche Tatsachen, besonders die Erfolge beim lichtelektrischen Effekt und in der Bohrschen Theorie der Spektralserien, dafür sprechen, daß der Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung ein quantenmäßiger ist. Aus dieser Grundannahme wird die Plancksche Strahlungsformel und außerdem das photochemische Äquivalentgesetz abgeleitet. Hierfür wird angenommen, daß ein Molekül in dem Zustand Z durch Aufnahme eines Energiequants $h\nu$ in einen energiereicheren Zustand Z' übergehen kann, aus dem es entweder unter Emission von Strahlung derselben Frequenz ν wieder in den Zustand Z zurückkehren, oder sich in einem chemischen Elementarvorgang weiter verändern kann. Falls dieser letzte Vorgang, der direkt oder nach einer Reihe weiterer Folgereaktionen zu einem analytisch faßbaren Reaktionsprodukt führt, schnell gegen die Rückverwandlung $Z' \longrightarrow Z$ verläuft, ist die Anzahl der in der Zeiteinheit entstandenen Mole des Reaktionsproduktes gleich der Anzahl der in der Zeiteinheit absorbierten Energiequanten.

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **37**, 832, 1912.
[2]) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 315, 1916.



In dieser zweiten Ableitung wird der chemische Mechanismus, welcher schließlich zum photochemischen Endprodukt führt, vollkommen von dem primären Quantierungsvorgang abgetrennt. Der energiereiche Quantenzustand Z' des Moleküls spielt nur die Rolle eines Zwischenprodukts, dessen stationäre Konzentration immer sehr klein ist. Da solche instabile, analytisch nicht faßbaren Zwischenstoffe häufig in der Chemie zur Deutung von Reaktionsmechanismen herangezogen werden, kommt die zweite Ableitung Einsteins dem chemischen Empfinden sehr entgegen, und die Diskussion des Äquivalentgesetzes an realen photochemischen Prozessen wurde daher fast ausschließlich von derartigen Gesichtspunkten ausgeführt.

Beiden Ableitungen werden ideale photochemische Vorgänge zugrunde gelegt, für die eine vollkommene photochemische Reversibilität des Prozesses angenommen wird. Es soll also dieselbe mittlere Frequenz ν, welche bei der photochemischen Veränderung des Ausgangssystems absorbiert wird, bei seiner Rückbildung in einer gewöhnlichen chemischen Reaktion wieder emittiert werden. In der zweiten Ableitung kommt noch die beschränkende Annahme hinzu, daß ein strahlungsempfindliches Molekül nur einer diskreten Reihe von Energiezuständen fähig sei, ähnlich wie wir dies bei einem Bohrschen Atom kennen. Da aber bei keiner bekannten photochemischen Reaktion diese Bedingungen erfüllt sind, ist das Zutrauen zu der Brauchbarkeit des Äquivalentgesetzes für wirkliche photochemische Prozesse allgemein nicht sehr groß. In demselben Sinne wirkt auch die Tatsache, daß die experimentelle Bestätigung des Gesetzes nur in verhältnismäßig wenig Fällen gelungen ist.

Es soll deshalb im folgenden versucht werden, die thermodynamische erste Ableitung Einsteins, welche die voraussetzungsfreiere von beiden zu sein scheint, auf reale photochemische Vorgänge zu übertragen. Es wird sich daraus eine etwas speziellere Auffassung für die Natur der Veränderung des photochemischen Systems ergeben, die durch die Absorption des Energiequants bewirkt wird.

§ 2. Außer der schon erwähnten vollkommenen photochemischen Reversibilität der betrachteten Reaktion wird von Einstein weiter die Annahme gemacht, daß die photochemische Reaktion, z. B. die Spaltung eines Moleküls erster Art in je ein Molekül zweiter und dritter Art streng monomolekular verläuft, und daß die Geschwindigkeit des Zerfalls proportional der Strahlungsdichte u_ν innerhalb des Systems ist

$$-\frac{d c_1}{d t} = A c_1 u_\nu. \qquad (1)$$

Da die Rückverwandlung eine gewöhnliche chemische Dunkelreaktion sein soll, ist:

$$+\frac{dc_1}{dt} = A' c_2 c_3. \tag{2}$$

Es gilt daher für das photochemische Gleichgewicht:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = \frac{A u_\nu}{A'}. \tag{3}$$

Real können wir uns aber ein solches photochemisches Gleichgewicht nur dann vorstellen, wenn die Strahlungsdichte u_ν der Temperatur T des Hohlraumes entspricht, in dem sich das reagierende System befindet. In diesem Fall unterscheidet sich jedoch das Gleichgewicht nicht von dem zu dieser Temperatur gehörigen Dunkelgleichgewicht, welches durch die Gleichgewichtskonstante K_T definiert ist,

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = \frac{A}{A'} u_{\nu\, T} = K_T. \tag{4}$$

In allen anderen Fällen, wenn u_ν von $u_{\nu\, T}$ abweicht, kann die Strahlung innerhalb eines Hohlraumes nur dann stabil sein, wenn die Innenwände desselben vollkommen spiegelnd sind. Da ein solcher Hohlraum nicht herstellbar ist, hat ein stabiles photochemisches Gleichgewicht keine reale Bedeutung. Eine größere Strahlungsdichte als $u_{\nu\, T}$ geht in einem realen Hohlraum immer in schwarze Strahlung über und kann nur durch dauernde Einstrahlung von Strahlungsenergie der Frequenz ν von außen aufrecht erhalten werden. Das photochemische Gleichgewicht ist in Wirklichkeit immer ein stationärer Zustand, und zur Aufrechterhaltung desselben muß dauernd Strahlung in Wärme übergeführt werden. Diese Konsequenz deckt sich mit allen photochemischen Erfahrungen. In seiner zweiten Ableitung hat Einstein das allgemeine stabile photochemische Gleichgewicht nicht mehr betrachtet.

Wir beschränken uns daher auf den in Gleichung (4) wiedergegebenen Spezialfall für die Strahlungsdichte $u_{\nu\, T}$ und berechnen die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K von der Temperatur nach der integrierten van 't Hoffschen Gleichung. Hierbei machen wir zunächst die vereinfachende Annahme, daß die molare Wärmetönung Q der betrachteten photochemischen Reaktion von der Temperatur unabhängig ist.

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + \ln C; \quad K = Ce^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{5}$$

Durch Einsetzen des Wertes von K aus (4) ergibt sich

$$\frac{A}{A'} u_{\nu\, T} = Ce^{-\frac{Q}{RT}} \tag{6}$$

und

$$u_{\nu T} = \frac{A'}{A} C e^{-\frac{Q}{RT}}. \tag{7}$$

Nach dem Vorbild Einsteins kann man jetzt die rechte Seite der Gleichung (7) mit dem Ausdruck für die Strahlungsdichte nach der Wienschen Strahlungsformel gleichsetzen:

$$u_{\nu T} = \frac{A'}{A} C e^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{8}$$

und da die Boltzmannsche Konstante $k = R/N$ ist, gilt

$$\frac{A'}{A} C e^{-\frac{Q}{RT}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}. \tag{9}$$

Hieraus kann man die bekannte Einsteinsche Konsequenz

$$Q = Nh\nu \tag{10}$$

aber nur dann folgern, wenn der Faktor $\frac{A'}{A} C$ unabhängig von der Temperatur T ist.

Dies ist nun im allgemeinen nicht der Fall, denn die Erfahrung lehrt, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (A') einer Dunkelreaktion sehr stark mit der Temperatur ansteigt, während der entsprechende Proportionalitätsfaktor (A) der photochemischen Reaktionen praktisch unabhängig von der Temperatur ist. Auch die Berücksichtigung der vorher vernachlässigten geringen Temperaturabhängigkeit von Q würde diese Diskrepanz nicht beheben.

§ 3. Nach van 't Hoff[1]) und Arrhenius[2]) kann man nun die Abhängigkeit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k einer Dunkelreaktion von der Temperatur allgemein durch einen Ausdruck der Form darstellen:

$$\ln k = -\frac{q}{RT} + \ln c.$$

Da sich die Gleichgewichtskonstante K in Gleichung (4) aus zwei Geschwindigkeitskonstanten $A \cdot u_\nu$ und A' zusammensetzt, gelten für diese analoge Ausdrücke:

$$\ln A u_{\nu T} = -\frac{q}{RT} + \ln c; \quad A u_{\nu T} = c\, e^{-\frac{q}{RT}} \tag{11}$$

$$\ln A' = -\frac{q'}{RT} + \ln c'; \quad A' = c' e^{-\frac{q'}{RT}}. \tag{12}$$

---

[1]) J. H. van 't Hoff, Etudes de dynamique chimique, S. 112.
[2]) Sv. Arrhenius, ZS. f. phys. Chem. 4, 226, 1889.

Gleichung (5) und (7) gehen dann über in:

$$\ln K = \frac{q' - q}{RT} + \ln \frac{c}{c'}; \quad K = \frac{c}{c'} e^{\frac{q'-q}{RT}} \tag{5'}$$

und

$$u_{\nu T} = \frac{A' c}{A c'} e^{\frac{q'-q}{RT}}. \tag{7'}$$

Der Faktor vor dem Exponentialfaktor auf der rechten Seite von (7′) wird nur dann unabhängig von der Temperatur, wenn man mit $e^{\frac{q'}{RT}}$ multipliziert, denn nach (12) ist $A' e^{\frac{q'}{RT}} = c'$ und also unabhängig von T.

$$u_{\nu T} = \frac{A' e^{\frac{q'}{RT}} c}{A c'} e^{-\frac{q}{RT}} = \frac{c}{A} e^{-\frac{q}{RT}}. \tag{13}$$

Gleichung (9) geht dann über in

$$\frac{c}{A} e^{-\frac{q}{RT}} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{N h \nu}{RT}} \tag{9'}$$

und es gilt die Quantengleichung:

$$q = N h \nu. \tag{10'}$$

Es folgt daraus die stöchiometrische Bedingung, daß einem lichtempfindlichen System N Energiequanten $h\nu$ zugeführt werden müssen, damit sich ein Grammol chemisch umsetzt[1]). Der absolute Energiebetrag q steht aber im allgemeinen nicht in Beziehung zu der gesamten Wärmetönung der Reaktion Q.

Die Ableitung ist nicht nur dann zutreffend, wenn die Annahme einer vollkommenen photochemischen Reversibilität des Vorganges erfüllt ist, sondern auch, wenn die Rückverwandlung nicht unter Emission von Strahlung des Frequenzbereiches ν stattfindet. Diese Forderung ist ja nur zur Ableitung eines stabilen photochemischen Gleichgewichts, dessen physikalische Unmöglichkeit gezeigt wurde, notwendig gewesen. Da der Ausdruck (9′) überhaupt keinen Faktor mehr enthält, der mit der Rückverwandlung in das Ausgangssystem in Beziehung steht, gilt er ganz allgemein nur für den photochemischen Primärprozeß, und er bleibt auch gültig, wenn sich an diesen irgend eine beliebige Folgereaktion anschließt. Eine solche kann wieder zum Ausgangssystem zurück oder zu anderen Umwandlungen des Systems führen[2]).

---

[1]) Die Beziehung gilt, wie in der Einsteinschen Ableitung, nur für das Gültigkeitsbereich des Wienschen Gesetzes.

[2]) Herr Professor Horiba machte mich in freundlicher Weise darauf aufmerksam, daß die obige Formel (9′) auch aus der ersten thermodynamischen Ableitung Einsteins für das photochemische Äquivalentgesetz folgt. Diese

§ 4. Die Formel (9') ist in der letzten Zeit sehr häufig aus einer Hypothese von Arrhenius [1]) für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten abgeleitet worden, und sie bildet die Grundlage für die sogenannte „Strahlungshypothese" der chemischen Vorgänge [2]). Von Arrhenius wurde dem Faktor q folgende physikalische Bedeutung zugeschrieben: Er nahm an, daß ein Molekül erst dann reaktionsfähig wird, wenn es in einen „aktiven"

---

rechnet mit der realen Existenz eines stabilen photochemischen Gleichgewichts, bei dem also ein reagierendes Gasgemenge sich sowohl im Temperaturgleichgewicht mit der Hohlraumtemperatur T, als auch im photochemischen Gleichgewicht mit Strahlung der Temperatur T_s befinden kann. Der Einsteinsche Ausdruck für dieses stabile photochemische Gleichgewicht lautet

$$\ln \frac{c_2 c_3}{c_1} = \frac{N h \nu}{R T} - \frac{N h \nu}{R T_s} + \frac{1}{R} \sum d n_1 \left[c_0 \ln T + S_1 - (c_v + R) - \frac{U_0}{R} \right],$$

und daraus folgt mit (3)

$$u_\nu = \frac{A'}{A} \frac{c_2 c_3}{c_1} = \frac{A'}{A} e^{\frac{N h \nu}{R T}} e^{-\frac{N h \nu}{R T_s}} C e^{-\frac{Q}{R T}} = \frac{A'}{A} \alpha e^{-\frac{Q - N h \nu}{R T}} e^{-\frac{N h \nu}{R T_s}}.$$

Wenn dann $T = T_s$ gesetzt wird, ergibt sich unmittelbar (13) und daraus (9'), da $Q - N h \nu = q'$ ist. α ist allerdings wegen des Temperaturkoeffizienten der spezifischen Wärmen noch in geringer Weise temperaturabhängig, doch kompensiert sich diese Veränderlichkeit gegen die schwache Temperaturabhängigkeit von A, welche aus statistischen Gründen folgt.

[1]) l. c., S. 386.

[2]) Diese Hypothese besagt, daß eine chemische Reaktion ebenso wie eine photochemische erst durch die Absorption von Strahlung veranlaßt wird. Jedes chemische System steht im Gleichgewicht mit der schwarzen Strahlung der Systemtemperatur T, und die chemischen Reaktionen unterscheiden sich daher von den gewöhnlichen photochemischen nur dadurch, daß sie vorwiegend für das infrarote Spektrum empfindlich sind. Diese Auffassung wurde zuerst von Trautz (ZS. f. wiss. Phot. **4**, 160, 1906) vorgeschlagen (Zusammenfassung: ZS. f. anorg. Chem. **106**, 149, 1919) und dann später von Krüger (ZS. f. Elektrochemie **17**, 453, 1911) auf die Vorgänge in Elektrolyten übertragen. Besonders in den letzten Jahren ist die Diskussion über diese Fragen bei französischen, englischen und amerikanischen Forschern sehr rege. Die Vorstellungen von Perrin (Ann. de phys. **11**, 5, 1919) und W. C. Mc C. Lewis (Journ. chem. Soc. **111**, 457, 1086, 1917; **113**, 471, 1918; **115**, 182, 1919) sind besonders allgemein, und es wurden von ihnen zahlreiche experimentelle Tatsachen für die Brauchbarkeit der Strahlungshypothese beigebracht, deren Beweiskräftigkeit jedoch u. a. von Lindemann (Phil. Mag. (6) **40**, 671, 1920) und Langmuir (Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2190, 1920) angezweifelt wurde. Ein wesentlicher Schritt vorwärts zugunsten der Strahlungshypothese ist durch die Untersuchungen von Rideal (Phil. Mag. **42**, 156, 1921) gemacht worden, dem es gelang, die durch die Troutonsche Regel geforderten Beziehungen zwischen der latenten Verdampfungswärme und der kritischen Temperatur quantenmäßig zu berechnen. Einen Überblick über den heutigen Stand der Diskussion nebst der Literatur findet man in der Monographie von S. E. Lind („The chemical Action of α-Particles and Electrons", S. 142) und in dem Bericht über die Generaldiskussion vor der Faraday Society (Trans. Faraday Soc. **17**, 546—675, 1922).

Zustand übergegangen ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist dann proportional der Konzentration der aktiven Moleküle, die mit der Konzentration der inaktiven durch eine Gleichgewichtskonstante K verknüpft ist, und q ist der zur Aktivierung erforderliche Energiebetrag.

Dieser Energiebetrag wird nun nach dem Vorbild Einsteins von den Vertretern der Strahlungshypothese mit einem Energiequant identifiziert[1]). Diese Umkehrung der Beweisführung ist aber nicht befriedigend, denn die physikalische Deutung von q durch Arrhenius ist zunächst nur hypothetisch, und der Begriff des Energiequants stammt erst aus der Strahlungstheorie.

§ 5. Es scheint, daß der oben gewählte Weg der Ableitung von diesen Widersprüchen frei ist. Denn experimentell bewiesen ist die thermodynamisch abgeleitete van 't Hoffsche Gleichung nur in den Fällen, wo es sich um wirkliche Gleichgewichte handelt. Die Diskussion der Gleichung (9) zeigte aber, daß in einem solchen Fall die Gleichsetzung der Wärmetönung der Gesamtreaktion Q mit $Nh\nu$ unzulässig ist, weil A'/A nach allen chemischen und photochemischen Erfahrungen stark von der Temperatur abhängt. Es wurde dann die formale Zerlegung der van 't Hoffschen Gleichung nach (5') auf Grund der van 't Hoff-Arrheniusschen Schreibweise begründet, und erst nach dem Herausfallen der Gegenreaktion ergab sich eine Quantenbedingung für q, welche also nur in Beziehung zu dem primären im Licht stattfindenden Vorgang steht.

Hierdurch wird also nur bewiesen, daß für den photochemischen Umsatz molarer Mengen von Stoffen die Absorption von N Energieelementen erforderlich ist, die bei der Frequenz ν die Größe $h\nu$ haben müssen. Dagegen ergibt sich keinerlei Folgerung für die Natur der absorbierenden Systeme.

Die Tatsache, daß diese Beziehung unter Bedingungen abgeleitet wurde, bei denen die Strahlungsdichte der Frequenz ν den der schwarzen Strahlung der Temperatur T entsprechenden Wert hat, sagt aus, daß in diesem Fall die photochemische Reaktion identisch mit einer Dunkelreaktion derselben Art ist. Man kann also auch solche Vorgänge, welche für gewöhnlich nur als rein chemische bekannt sind, als photochemische auffassen, und die zum molaren

---

[1]) Das „kritische Energieelement" Marcelins (Ann. de phys. 3, 120, 1914), das später von Winther (Kgl. Dansk. Ved. Selsk. Math. fys. II, 5, 1920) eingehend diskutiert und auf photochemische und chemische Vorgänge übertragen wurde, wird nicht ausdrücklich dem Energiequant $h\nu$ gleichgesetzt, aber als eine analoge Größe behandelt.

Umsatz erforderlichen N Energiequanten werden dem gesamten schwarzen Spektrum entnommen. Eine wahre „photochemische“ Reaktion unterscheidet sich nur dadurch von einer „nicht lichtempfindlichen“ chemischen Reaktion, daß bei der ersten die Absorptionsbedingungen für ein beschränktes Spektralgebiet derartige sind, daß eine Erhöhung der Strahlungsdichte dieses engen Spektralgebietes über die Dichte der schwarzen Strahlung der Temperatur T ausreicht, im Sinne der Gleichung (1) eine merkliche Beschleunigung des Prozesses zu bewirken. Bei den „nicht lichtempfindlichen“ Vorgängen ist hierfür eine Erhöhung der Energiedichte eines breiten weit ins Infrarot sich erstreckenden Spektralbereiches erforderlich, die experimentell nur durch eine Erhöhung der Körpertemperatur des Systems zu erreichen ist.

§ 6. Man ist aber in keiner Weise berechtigt, aus der obigen Ableitung die bisherige Grundlage der „Strahlungshypothese“ zu folgern, daß sich der Energieinhalt eines Moleküls um $h\nu$ vergrößern muß, damit es sich chemisch umwandelt. Die vollkommen unspezifische Natur des Wertes von $q = Nh\nu$ macht es sehr unwahrscheinlich, daß er in irgend einer Beziehung zu den speziellen Eigenschaften der sich umwandelnden Stoffe steht. Dies geht bei den photochemischen Vorgängen schon aus der Tatsache hervor, daß sie innerhalb eines sehr breiten Frequenzintervalls stattfinden. In allen Fällen findet derselbe Primärprozeß statt, und die Wirkung der verschiedenen Frequenzen unterscheidet sich nur durch die Zeit, welche erforderlich ist, um N Energiequanten in das System einzuführen, und diese ist um so größer, je schwächer die Absorption ist.

Nun kann man aber für bestimmte chemische Reaktionen durch Auswertung der differentialen Formel

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{q}{RT^2}$$

für zwei benachbarte Temperaturen den Wert von q ermitteln. Es ist jedoch nicht statthaft, dann aus der Gleichung

$$q = Nh\nu$$

eine bestimmte ausgezeichnete Frequenz zu berechnen, welche für den betrachteten Prozeß charakteristisch ist. Diese müßte besonders stark absorbiert werden, müßte also dem Absorptionsmaximum entsprechen. Die Gleichung ist vielmehr im Sinne ihrer stöchiometrischen Bedeutung von q zu zerlegen in

$$\left.\begin{aligned} q &= n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + n_3 h\nu_3 + \cdots \\ \text{und} \qquad n_1 + n_2 + n_3 + \cdots &= N \end{aligned}\right\}, \qquad (14)$$

und die verschiedenen Frequenzen können sich über das ganze Spektrum verteilen, so daß weder ein charakteristisches Absorptionsmaximum, noch überhaupt eine merkliche Strahlungsabsorption vorhanden zu sein braucht. Hiermit steht zunächst der experimentelle Befund im Einklang, daß meistens, wenn auf Grund des Zahlenwertes von q nach einem bestimmten Absorptionsmaximum oder nach einer besonderen Lichtempfindlichkeit einer chemischen Reaktion in einem bestimmten Spektralgebiet gesucht wurde, beides nicht aufgefunden wurde.

Das Mißlingen dieses Experimenti crucis hat begreiflicherweise den Widerspruch gegen die allgemein photochemische Auffassung chemischer Vorgänge verstärkt. Es wurde aber besonders schon von Rideal auf das Unberechtigte des Rückschlußes auf eine bestimmte Frequenz ν hingewiesen und der mittlere Charakter der ganzen Quantenbeziehung betont [1]).

§ 7. Noch eine weitere Konsequenz ergibt sich aus der üblichen Zuordnung von q zu bestimmten Eigentümlichkeiten der sich umwandelnden Stoffe [2]). Da nämlich nach (5′) die Wärmetönung

$$Q = q' - q$$

ist, müßte sich aus

$$\nu' - \nu = Q/Nh \tag{15}$$

eine Beziehung zwischen den Absorptionsgebieten der verschwindenden und entstehenden Bestandteile einer chemischen Reaktion ergeben, und zwar müßte bei einer endothermen Reaktion ν größer als ν' sein, eine Folgerung, die in der Tat bei einigen Reaktionen, die in beiden Richtungen durch das Licht veranlaßt werden können, zutrifft. Einige Beispiele endothermer chemischer Reaktionen, die im kurzwelligen Licht von links nach rechts und im langwelligen von rechts nach links verlaufen, mögen dies zeigen.

$$\text{Kurzwelliges Licht} \rightarrow \left\{\begin{array}{rcl} 3\,O_2 &=& 2\,O_3 \\ 2\,HBr &=& H_2 + Br_2 \\ 2\,HCl &=& H_2 + Cl_2 \\ COCl_2 &=& CO + Cl_2 \\ SO_2Cl_2 &=& SO_2 + Cl_2 \end{array}\right\} \leftarrow \text{Langwelliges Licht}$$

Aber daß hier nur eine mittlere Beziehung zu erwarten ist, geht ohne weiteres aus der Tatsache hervor, daß z. B. die Bildung und Zersetzung des Sauerstoffs bei denselben Wellenlängen verlaufen können. Außerdem macht auch das Vorkommen verschiedener

[1]) E. Rideal, Phil. Mag. 42, 156, 1921.
[2]) F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 1117, 1911.

Molekülarten in den entstehenden und verschwindenden Systemen irgendwelche Rückschlüsse auf die Lichtabsorption der einen oder der anderen Molekülart durchaus unsicher, so daß hier jedenfalls keine so einfachen Beziehungen vorliegen, wie die Gleichung (15) sie erwarten läßt.

Endlich ist es vollkommen sichergestellt, daß der wirkliche Reaktionsweg der obigen und anderer gewöhnlicher chemischer Reaktionen ganz anders verläuft als die chemischen stöchiometrischen Formeln andeuten. Zwischen dem Anfangs- und Endzustand liegt eine mehr oder weniger lange Reihe von Zwischenreaktionen, über die wir noch sehr wenig wissen. Für eine jede gilt aber nach der Strahlungshypothese die Bedingung, daß N Energiequanten für den Umsatz der molaren Mengen absorbiert werden müssen. Es gilt also

$$\left.\begin{aligned} Q = \sum q \quad \text{und} \quad Q/h = \sum n'\nu' + \sum{}' n''\nu'' \\ \text{und} \qquad N = \sum n' = \sum n'' = \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

und für die mittlere Absorptionsfrequenz des Ausgangs- und Endsystems ergeben sich keinerlei Folgerungen. Die indizierten Werte n', n''... und ν', ν'' beziehen sich auf die verschiedenen Folgereaktionen [1]).

§ 8. Es gibt nur eine einzige Klasse von photochemischen Vorgängen, in denen q spezifisch zu den Eigenschaften des Ausgangssystems und auch zu dem Gesamtprozeß in Beziehung steht, und zwar sind dies die energetischen Umwandlungen innerhalb eines einzelnen Atoms. Dies sind aber auch die einzigen realen photochemischen Vorgänge, bei denen die idealen Annahmen von Einstein zutreffen. Der Übergang eines Atoms in einen der nach der Bohrschen Theorie möglichen höheren energiereicheren Zustände findet durch Absorption der Strahlung einer bestimmten Frequenz oder durch einen ihr quantenmäßig äquivalenten Elektronenstoß statt, und bei der Rückbildung des energieärmeren Atoms wird dieselbe Frequenz emittiert. In diesen Fällen führt kein breites Spektralgebiet zu demselben photochemischen Primärvorgang und außerdem gilt:

$$Q = q. \qquad (17)$$

Das ist aber nur dann möglich, wenn $q' = 0$ ist, d. h. der Temperaturkoeffizient für die Rückbildung des Anfangssystems ist gleich 1, und zur Anregung ist keine Strahlung von außen erforderlich. Jedes

[1]) Falls die Frequenzen für die Zwischenreaktionen klein sind, also weit im Infrarot liegen, kann praktisch die Formel (15) gültig sein.

energiereiche Atom muß von selbst in den energieärmeren Zustand zurückkehren, es ist absolut instabil[1]).

§ 9. Nach der Bohrschen Grundauffassung ist in einem Atom eine unendliche Serie diskreter Energiezustände möglich, die sich nur durch die Höhe unterscheiden, bis zu der das Elektron aus einer inneren Quantenbahn emporgehoben ist. Wenn die Frequenz der absorbierten Strahlung über die Ionisierungsfrequenz hinauswächst, findet eine Abtrennung des Elektrons statt, und es bleibt ein positives Atomion zurück. Für diese „Dissoziation", die Einstein ausdrücklich bei der Ableitung des photochemischen Äquivalentgesetz mit berücksichtigt hat[2]), gilt allerdings auch die Gleichung (17), da die Wiedervereinigung des negativen Elektrons mit dem positiven Atomion ebenfalls wie bei den energiereicheren Atomen ohne Zuführung äußerer Energie von selbst eintreten kann, und weil auch der Temperaturkoeffizient dieses Vorgangs = 1 ist. Dagegen kann die Dissoziation durch eine kontinuierliche Reihe sämtlicher Frequenzen oberhalb der Ionisierungsfrequenz bewirkt werden, und auch die Wiedervereinigung kann unter Emission jeder beliebigen Frequenz verlaufen, die in keinerlei Beziehung zu der Frequenz steht, welche die Ionisierung bewirkt hat.

Die erste durch das Licht ausgeübte Wirkung ist nach den experimentellen Erfahrungen über den lichtelektrischen Effekt ganz unabhängig von den spezifischen Eigenschaften des ursprünglichen Systems. Es findet in allen Fällen immer derselbe Prozeß statt, die Spaltung eines neutralen Atoms in ein Elektron und einen positiven Rest (oder eines negativen Ions in ein Elektron und einen neutralen Rest), und die verschiedenen Frequenzen der lichtelektrischen Strahlen kommen lediglich in einer verschiedenen kinetischen Anfangsenergie der Elektronen nach der Quantengleichung[3]) zur Erscheinung:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu. \tag{18}$$

Wegen der Unabhängigkeit der Rückverwandlung von der Frequenz, welche den Primärprozeß bewirkt hat, ist die Quantenbedingung für

---

[1]) Diese spontane Rückverwandlung der angeregten Atome folgt auch aus der Einsteinschen Ableitung (vgl. Anm. 1 auf S. 387), da in diesem speziellen Fall der gesamte Energiezuwachs des Grammatoms $Q = Nh\nu$ ist. $Q - Nh\nu$ ist dann $= 0$, und auch in dem idealen Fall, wenn ein stabiles photochemisches Gleichgewicht denkbar ist, gilt die Einsteinsche Formel nur dann, wenn der Temperaturkoeffizient der Rückverwandlung = 1 ist.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **37**, 812, 1912.

[3]) Da nur die Energie und Geschwindigkeit betrachtet wird, mit der sich das Elektron aus seiner Ausgangsbahn hinausbewegt, braucht die „Austrittsarbeit" in diese Betrachtungen nicht eingeführt zu werden.

den lichtelektrischen Effekt in der Gleichung (10′) und nicht in (10) gegeben.

§ 10. An einen lichtelektrischen Primärprozeß können sich nun chemische Veränderungen des Systems anschließen, da durch die Entstehung eines positiven und negativen Ions (das letzte durch Anlagerung eines Elektrons an ein elektronenaffines Neutralteilchen) vollkommen neue chemische Reaktionsmöglichkeiten eingeleitet sind [1]). Dasselbe gilt, wenn ein negatives Ion ein Elektron verliert, das sich dann an ein positives Ion anlagert, wodurch beide neutralisiert werden. Die elektrisch nachweisbaren lichtelektrischen Effekte sind nur Spezialfälle, bei denen die geladenen Teilchen durch ein äußeres elektrisches Feld abgefangen werden. Die Entladung kann die primär durch die Ionisierung eingeleitete Reaktionsmöglichkeit verhindern.

Lichtelektrische Leitfähigkeiten und chemische Reaktionen können also gleichberechtigte Folgewirkungen einer primären Elektronenabspaltung sein. Wir sahen außerdem, daß die Bedingung für den lichtelektrischen Effekt

$$q = Nh\nu \qquad (10')$$

gleichzeitig auch für den Primärvorgang aller photochemischer Reaktionen gilt, und die Wahrscheinlichkeit, daß ein photochemischer Prozeß immer durch einen lichtelektrischen Effekt eingeleitet wird, wird durch den unspezifischen, von der chemischen Natur der reagierenden Stoffe unabhängigen Charakter dieser Bedingung noch erhöht. Die in § 5 gezeigte Identität der chemischen mit den photochemischen Prozessen erlaubt nun, die lichtelektrische Natur des Primärprozesses auch auf rein chemische Vorgänge zu übertragen.

Dagegen ist ein Vorgang, wie in einem Bohrschen Atom das Elektron innerhalb des Wirkungsbereiches seines eigenen Kerns bleibt, bei den bekannten photochemischen Prozessen nicht als der eigentliche Primärprozeß anzusprechen, weil wegen der Unabhängigkeit des Primärprozesses von den Folgevorgängen dann auch die gesamte Reaktion nur für eine Reihe von scharfen Frequenzen lichtempfindlich sein müßte, die einem Seriengesetz gehorchen [2]).

§ 11. Aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daß q auch bei den photochemischen Primärprozessen keine andere physikalische Bedeutung hat, als daß N Elektronen mit einer mittleren kinetischen Energie $h\nu$ aus neutralen Atomen

---

[1]) Vgl. hierzu Chr. Winther, ZS. f. wiss. Phot. 9, 229, 1911; M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. 85, 329, 1913.

[2]) Auf die scheinbare Ausnahme hiervon in den Versuchen von Cario und Frank (ZS. f. Phys. 11, 161, 1922) soll auf S. 403 zurückgekommen werden.

oder negativen Ionen ausgeschleudert werden. Damit eines der drei möglichen Ereignisse, der Übergang eines Elektrons in eine höhere Quantenbahn, der freie Austritt oder der Übergang eines Elektrons von einem Teilchen zu einem anderen stattfindet, muß ein Energiequant $h\nu$ aus der Strahlung absorbiert werden. Die Bedingungen hierfür sind durch den speziellen Bau der Elementarteilchen, durch ihre räumliche Anordnung und durch ihre gegenseitige elektrostatische Beeinflussung gegeben. Die Wahrscheinlichkeit für solche günstigen Bedingungen kommt in dem Extinktionsspektrum zum Ausdruck. An anderer Stelle [1]) wurde der ungünstige Fall, in dem das Elektron wieder in seine ursprüngliche Bahn einläuft, ausführlich diskutiert und seine Beziehungen zur normalen und anomalen Dispersion untersucht.

Hier interessiert am meisten der chemisch und photochemisch wichtige Fall, daß das Elektron zu einem anderen Teilchen übergeht. Der dadurch veränderte Zustand des Systems strebt in irgend einer Weise einem Gleichgewichtszustand zu. Falls dieser Folgeprozeß schnell gegen die primäre Elektronenabschleuderung geschieht, und sich dabei nicht das Ausgangsprodukt zurückbildet, ist das Einsteinsche Äquivalentgesetz in seiner stöchiometrischen Form in den Endprodukten der Reaktion zu bestätigen.

Hiermit ist ganz allgemein der experimentelle Weg zur Prüfung des Gesetzes vorgezeichnet, der bis jetzt auch in den meisten Fällen befolgt wurde. Die genaue Untersuchung eines photochemischen Systems deutet in einigen Fällen darauf hin, ob sich an den photochemischen Primärprozeß außer den hauptsächlich interessierenden noch andere Folgevorgänge anschließen, zu denen auch eine Erwärmung des Systems gehören kann (vgl. § 17), und man ist imstande, durch geeignete experimentelle Bedingungen den Prozeß möglichst ausschließlich in einer Richtung zu leiten. Nur dann ist überhaupt eine Bestätigung des Gesetzes möglich. Falls dies nicht gelingt, ist zunächst nur der Rückschluß berechtigt, daß die Bedingungen noch nicht richtig getroffen sind.

Derartige Versuche erlauben also mit Hilfe der Einsteinschen Quantenbedingung einen zahlenmäßigen Einblick in den photochemischen Primärprozeß, und das Verhältnis der Anzahl der wirklich umgesetzten Moleküle zu der Anzahl der primären Elementarprozesse macht es möglich, sich ein Bild über den Mechanismus der Zwischenreaktionen

[1]) F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **101**, 435, 1922.



zu bilden. Die bisher bekannten Fälle von Bestätigungen des Einsteinschen Gesetzes von E. Warburg[1]), Nernst-Pusch[2]), Nernst-Noddack[3]), Weigert[4]) und Bonhoeffer[5]) ergaben dieses Verhältnis gleich 1 oder 2[6]). Es ist natürlich, daß bei dieser rein stöchiometrischen Angabe, die das Einsteinsche Gesetz nur zu liefern vermag, die Diskussion der Zwischenmechanismen eine rein hypothetische ist, die allerdings in der von E. Warburg und Nernst befolgten Art durch thermodynamische Betrachtungen kontrolliert werden kann.

§ 12. Eine direkte experimentelle Untersuchung des Primärvorganges ist daher von Wichtigkeit. Hierfür kommen nur solche Lichtwirkungen in Betracht, in denen sich charakteristische Eigenschaften der Strahlung selbst erkennen lassen, denn nur in unmittelbarer Nähe des Primärprozesses lassen sie sich wiederfinden, da sie durch die weiteren rein chemischen Prozesse notwendig verwischt werden. Die früher mitgeteilten Beobachtungen über die Farbenanpassungen und die gerichteten Effekte der polarisierten Strahlung in festen lichtempfindlichen Schichten[7]) stehen mit der Natur des einwirkenden Lichtes in engster Beziehung, und sie scheinen bisher die einzigen Erscheinungen zu sein, welche einen direkten Einblick in einen photochemischen Primärprozeß ermöglichen.

Das allgemeine Resultat der zahlreichen Beobachtungen, welche an anderer Stelle ausführlich diskutiert sind, ist nun die Tatsache, daß die Farbenanpassung und die gerichteten Effekte in ganz verschiedenen lichtempfindlichen Systemen in vollkommen gleichartiger Weise auftreten. Sie sind also nicht bedingt durch die spezifischen chemischen Eigenschaften des absorbierenden Ausgangssystems, die z. B. in den kolloidalen Silber- und Halogensilbersystemen und den verschiedensten organischen Farbstoffschichten überhaupt keine chemischen Vergleiche zulassen. Die mannigfaltigen experimentellen Er-

---

[1]) E. Warburg, ZS. f. Elektrochemie **26**, 54, 1920.

[2]) W. Pusch, ebenda **24**, 336, 1918.

[3]) W. Noddack, ebenda **27**, 359, 1921.

[4]) F. Weigert, Berl. Akad. Ber. 1921, S. 641.

[5]) K. F. Bonhoeffer, ZS. f. Phys. **13**, 94, 1923.

[6]) Nach einem Vortrag, welchen Nernst im September 1922 auf der Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig hielt, sind ihm noch eine Reihe anderer Bestätigungen des Gesetzes bekannt. Unter diesen wurde auch die Zersetzung des Bromsilbers in den photographischen Trockenplatten genannt, die nach früheren Versuchen von mir zunächst noch nicht dem Einsteinschen Gesetz gehorcht. Da der Wortlaut des Vortrags leider noch nicht im Druck vorliegt, kann ich ohne Kenntnis der Versuchsanordnungen die Nernstsche Liste nicht berücksichtigen.

[7]) F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **101**, 414, 1922; siehe dort auch die frühere Literatur.

fahrungen führten für den primären durch die Strahlung bewirkten Effekt zu der Annahme, daß eine Elektronenverlagerung von einem Elementarteilchen, das leicht Elektronen verliert, zu einem anderen stattfindet, das umgekehrt zur Aufnahme von Elektronen disponiert ist. Außerdem konnten die zahlreichen komplizierten Erscheinungen durch die Annahme gedeutet werden, daß die Abstände der Elektronen abgebenden und fangenden Teilchen die Frequenz der absorbierten Strahlung und ihre vektorielle Orientierung die wirksame Polarisationsrichtung bestimmen.

Die Versuche, welche naturgemäß zunächst nur in speziellen festen Systemen, in denen die ersten Erfolge der primären Effekte erhalten bleiben können, ausführbar sind, führen demnach zu denselben Konsequenzen über die Natur des Primärprozesses, wie die theoretischen Diskussionen des Einsteinschen Gesetzes, welche ganz allgemein für alle photochemischen und chemischen Vorgänge gelten. Aus dem Bohrschen Atommodell wissen wir, daß die Höhe, bis zu der sich ein Elektron erheben kann, mit der Frequenz der absorbierten Strahlung wächst. Die zur Überbrückung erforderliche Anfangsenergie der Elektronen muß also mit der Frequenz wachsen. Die Diskussion der Beobachtungen an den gerichteten Effekten des farbigen Lichtes führten andererseits zu der Konsequenz, daß ceteris paribus eine um so größere Frequenz erforderlich ist, je weiter die Abstände des Elektronengebers und Fängers sind.

Während aber bei den lichtelektrischen Effekten je nach der ausgestrahlten Energiemenge eine beliebige Anzahl von Elektronen mit Geschwindigkeiten frei austreten können, die der Frequenz entsprechen, ist die Möglichkeit bei Gegenwart von elektronenfangenden Teilchen statistisch durch die Wahrscheinlichkeit beschränkt, wieviel Elementarsysteme vorhanden sind, deren Abstand zu den verschiedenen Frequenzen paßt. Und diese Wahrscheinlichkeit ist proportional dem Extinktionsspektrum des betreffenden Systems. Außerdem muß auch die vektorielle Orientierung der Elementarsysteme wegen der Existenz der gerichteten Effekte der linear polarisierten Strahlung zu der Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes passen.

Die Beschränkung der überhaupt möglichen elementaren Absorptionsprozesse auf die Gesamtzahl der vorhandenen elementaren Absorptionssysteme, welche durch ihren Abstand und ihre vektorielle Orientierung zu dem Schwingungs- und Polarisationszustand der Strahlung passen, kommt experimentell sehr deutlich in festen Systemen zum Ausdruck. Sie werden im Verlaufe der Bestrahlung immer mehr verbraucht und die Verarmung bedingt eine schnell sinkende

Wirkung des Lichtes. Wenn sie sich in frei beweglichen gasförmigen und flüssigen Systemen schnell wieder neu bilden, werden solche Verarmungserscheinungen in viel geringerem Maße beobachtet[1]).

§ 13. Der Unterschied der hier spezialisierten neuen dualistischen lichtelektrischen Auffassung für die photochemischen Primärprozesse gegen die übliche läßt sich am einfachsten durch ein Energiediagramm graphisch zeigen. Die Tatsache, daß für eine photochemische Reaktion, auch wenn der Gesamtverlauf arbeitsleistend ist, zunächst ein Energiehub erforderlich ist, ist altbekannt[2]). Damit z. B. der Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff durch Licht in die Elemente zersetzt wird, muß in beiden Fällen zunächst ein Energiezuwachs stattfinden, und erst dann stellt sich das Energieniveau des Systems auf den Wert ein, der dem jeweiligen Grad der Zersetzung entspricht. Dieser ist beim Bromwasserstoff höher und beim Jodwasserstoff niedriger als der Anfangszustand.

Die Einführung des Einsteinschen Gesetzes sagt etwas über den absoluten Wert des primären Energiehubes aus, der nach den Versuchen E. Warburgs am Jodwasserstoff nachweislich zwischen 136 000 und 101 000 Kalorien pro Grammol zersetzten HJ schwanken kann, da das Äquivalentgesetz zwischen 209 und 282 $\mu\mu$ bestätigt wurde. Es ist als sicher anzunehmen, daß diese beiden durch die zufällige Lage der verwendeten Funkenlinien sich ergebenden Extreme nicht die äußersten Möglichkeitsgrenzen darstellen.

Warburg diskutiert auf Grund der Feststellung, daß zur Zersetzung von 2 Grammolen HJ nur ein Energiequant erforderlich ist, den Reaktionsmechanismus in der folgenden Weise:

$$\mathrm{HJ} + h\nu = \mathrm{H} + \mathrm{J} \qquad (1)$$
$$\mathrm{H} + \mathrm{HJ} = \mathrm{H_2} + \mathrm{J} \qquad (2)$$
$$\mathrm{J} + \mathrm{J} = \mathrm{J_2} \qquad (3)$$

Der je nach der Frequenz wechselnde Energiezuwachs bei dem Teilvorgang (1) und der Energieverlust bei den Folgeprozessen ist graphisch in Fig. 1 eingetragen. Die Konsequenz, daß bei den beiden rein chemischen Folgevorgängen je nach der photochemischen Vorgeschichte verschiedene Energiemengen als Wärme frei werden müssen, ist mit unseren üblichen thermochemischen Vorstellungen nicht vereinbar.

Sie besagt, daß die „photochemische Ausbeute" pro Kalorie absorbierte Strahlungsenergie $p = 1/Nh\nu$ mit wachsender Frequenz

---

[1]) Spezieller werden diese Erscheinungen an anderer Stelle (ZS. f. phys. Chem. **101**, 429, 1922) diskutiert.

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II, 1, 1055.



immer ungünstiger wird, immer mehr Energie geht also nutzlos als Wärme verloren. Nun ist aber nach dem Warburgschen Reaktionsmechanismus ein bestimmter minimaler Energiebetrag Q erforderlich, um den Jodwasserstoff in Wasserstoff- und Jodatome zu spalten. Und dasselbe gilt auch für die allgemeinere Annahme von Einstein[1]), der sich auch Stern und Volmer[2]) und die Nernstsche Schule[3]) anschließen, daß das Molekül zunächst um einen bestimmten

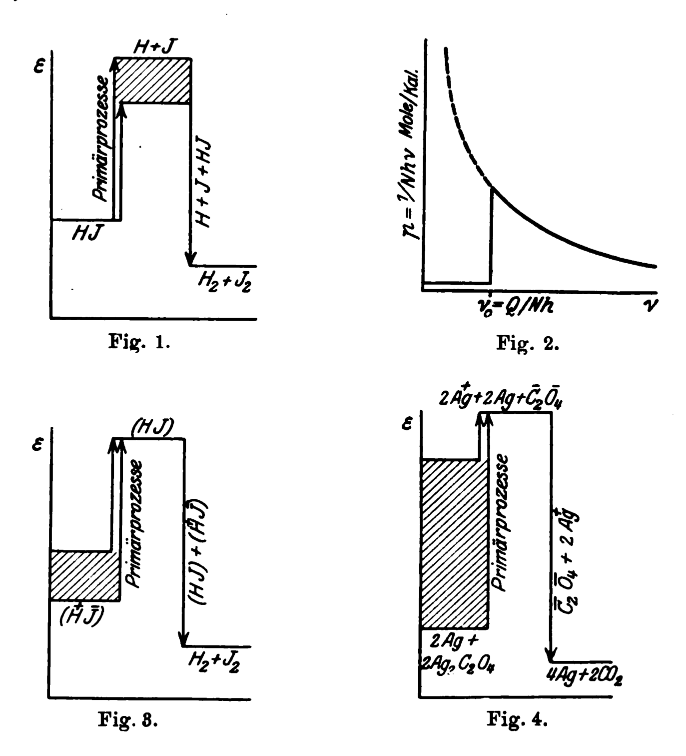


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 3. Fig. 4.

Betrag energiereicher werden muß, um sekundär zu zerfallen. Warburg[4]) hat aus derartigen Überlegungen gefolgert, daß ein photochemischer Prozeß bei langen Wellen oder kleineren Frequenzen zunächst nicht stattfinden dürfte, daß er mit abnehmender Wellenlänge, wenn die Äquivalentstrahlung gerade gleich dem minimalen Energiebedarf ($\nu_0 = Q/Nh$) ist, plötzlich einsetzt, um mit weiter abnehmender Wellenlänge mit immer schlechterer Ausbeute zu verlaufen. Bei den

[1]) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 323, 1916.

[2]) O. Stern u. M. Volmer, ZS. f. wiss. Phot. **19**, 275, 1920.

[3]) Vgl. u. a. K. F. Bonhoeffer, l. c.

[4]) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1914, S. 884.

wirklichen photochemischen Prozessen ist nun niemals eine Abhängigkeit von der Frequenz, wie sie durch die ausgezogene Kurve in Fig. 2 dargestellt ist, aufgefunden worden.

Die hier diskutierte lichtelektrische Vorstufe des Gesamtprozesses läßt sich auf den Spezialfall des HJ auf folgende Weise übertragen. Der Jodwasserstoff ist im Sinne von Abegg-Bodländer und Kossel als heteropolar aufzufassen $[\overset{+}{H}.\overset{-}{J}]$, und der Primärprozeß besteht in dem Übergang eines Elektrons vom negativen Jodion zum positiven Wasserstoffion. Dabei entsteht intermediär ein instabiles homöopolares Jodwasserstoffmolekül [1]):

$$[\overset{+}{H}.\overset{-}{J}] + h\nu = [HJ].$$

Dieses kann nun entweder durch Rückwanderung des Elektrons vom Wasserstoffatom zum Bromatom wieder in das heteropolare Molekül übergehen oder in die beiden freien Atome zerfallen. Der letzte Vorgang, der unter den gewählten Versuchsbedingungen der schnellste zu sein scheint, kann dann über die Warburgschen Zwischenreaktionen zum Wasserstoff- und Jodmolekül führen.

Nun befindet sich aber das ursprüngliche heteropolare Jodwasserstoffmolekül in einem Schwingungs- und Rotationszustand. Wenn die beiden Bestandteile dicht beieinander stehen, genügen niedrige Frequenzen zur Elektronenüberbrückung, wenn ihr Abstand groß ist, sind hohe Frequenzen hierfür erforderlich. Je nach der Schwingungs- und Rotationsphase werden also verschiedene Frequenzen und Schwingungsrichtungen der erregenden Strahlung erforderlich sein, um denselben Endzustand, das homöopolare Jodwasserstoffmolekül, zu bilden.

---

[1]) Für die photochemische Zersetzung des in Wasser und Lösungen suspendierten Bromsilbers hat Fajans schon früher (Chem.-Zeitung 1921, S. 606 *); ZS. f. Elektrochem. **28**, 499, 1922) als primären Photoprozeß die Wanderung eines Elektrons vom Bromion zum Silberion angenommen, die dem Zerfall in Brom- und Silberatome vorausgeht. In diesem Fall werden je nach den experimentellen Bedingungen spezifische Unterschiede in der Wirkungsweise der einzelnen Wellenlängen beobachtet, welche, wie dies oben für die Farbenanpassungen gezeigt wurde, einen Einblick in den photochemischen Primärprozeß ermöglichen. Die Diskussion der Versuchsergebnisse entspricht jedoch nicht dem Ergebnis des § 3, nach dem das Quantengesetz lediglich für den Primärprozeß, also die Abschleuderung des Elektrons, unabhängig von allen Folgevorgängen gilt. Es wird nämlich aus einem Energieverlust in dem ersten Folgeprozeß geschlossen, daß dann ein kleineres Energiequant oder eine größere Wellenlänge für den Primärprozeß ausreicht, die einer Verschiebung der Empfindlichkeit des phtotochemischen Vorgangs nach Rot entspricht.

*) Diese Mitteilung, ein Referat nach einem in der Münchener Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag, war mir leider noch nicht bekannt, als ich das erste Mal (ZS. f. phys. Chemie **102**, 437, 1922) den analogen Fall des HBr diskutierte.

Der schon von anderer Seite diskutierte verschiedene Energiezustand des Ausgangssystems ist hierdurch direkt klar ersichtlich. Das Energiediagramm ist daher in der durch Fig. 3 angegebenen Weise zu zeichnen.

Da bei diesem lichtelektrischen Verstellung für den Primärprozeß die verschiedenen Frequenzen der erregenden Strahlen nur in den Molekülen der geeigneten Schwingungsphasen den Elektronenübergang bewirken, existiert überhaupt keine untere Grenze für die Erregungsfrequenz, da das Molekül in den verschiedenen Schwingungsphasen ja schon einen variabeln Energieinhalt besitzt. Die Kurve für die photochemische Ausbeute der Fig. 2 ist also im Sinne der gestrichelten Kurve nach kleinen Frequenzen zu verlängern. Der Grund für die häufigen Abweichungen vom Einsteinschen Gesetz bei langen Wellen ist nur ein experimenteller. In diesen Gebieten sind die nach § 11 zu befolgenden Bedingungen besonders schwer zu erfüllen.

§ 14. Ein anderes Beispiel ist die sensibilisierende Wirkung des metallischen fein verteilten Silbers bei der Zersetzung organischer Silbersalze. Eine photochemische Reaktion nennt man „sensibilisiert“, wenn sie erst durch Zusatz eines Stoffes, des Sensibilisators, lichtempfindlich wird, der sich chemisch an der eigentlichen Reaktion nicht beteiligt. Bei der Lichtabsorption ist also der Sensibilisator in erster Linie beteiligt. Die bisher übliche Auffassung des primären Quantierungsprozesses verlangt, daß der Sensibilisator seinen Energieinhalt erhöht, und daß dieser Energieüberschuß erst später auf das eigentlich reagierende chemische System abgegeben wird. Dies könnte natürlich nur durch Zusammenstöße geschehen. Diese Auffassung ist hier ausgeschlossen, denn das metallische Silber befand sich in dem hier als Beispiel gewählten Fall in einem festen System, so daß überhaupt keine Zusammenstöße möglich sind. Trotzdem konnte das Einsteinsche Gesetz bestätigt werden [1]).

Die Behandlung dieses Falles wurde durch die Tatsache erleichtert, daß es durch Beobachtungen mit polarisiertem Licht auch möglich war, den primären Photoprozeß direkt zu beobachten. Die spezielle Diskussion wurde schon in den früheren Mitteilungen durchgeführt. Da hier das elektronenabgebende Silberatom und das elektronenaufnehmende Silberion des zersetzlichen Silbersalzes nicht zu

[1]) F. Weigert u. W. Schoeller, Berl. Akad. Ber. 1921, 641. Historisch sei hier bemerkt, daß dieser Fall der erste einer sensibilisierten Reaktion war, bei der das Einsteinsche Gesetz bestätigt wurde, und nicht die von Bonhoeffer kürzlich (ZS. f. Physik **13**, 94, 1923) mitgeteilte Bestätigung an der Chlor-Ozon-Zersetzung.



demselben Molekül gehören, können die zu überbrückenden Abstände ganz verschieden sein. Und in der Tat findet die sensibilisierende Wirkung des Silbers bekanntlich sicher im ganzen sichtbaren Spektralgebiet, wahrscheinlich aber noch im Infrarot und Ultraviolett statt. Das Energiediagramm ist daher, wenn man Silberoxalat als Typus der organischen Silbersalze wählt, nach Art der Fig. 4 zu zeichnen.

Man kann nach der hier vertretenen Auffassung ganz allgemein einen Sensibilisator für ein bestimmtes Spektralgebiet als einen Stoff bezeichnen, der den chemisch wirksamen Elektronenübergang mit der Anfangsgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2h\nu}{m}}$$

in einem System ermöglicht, das vor dem Zusatz des Sensibilisators für die betreffenden Frequenzen nicht empfindlich war. Hierfür kann er entweder, wie beim Beispiel des metallischen Silbers, als Elektronengeber auftreten, wenn sein Aufbau den genügend weiten Austritt von Elektronen mit der Anfangsenergie $h\nu$ ermöglicht, oder als Elektronenfänger, der in dem für die Frequenz ν erforderlichen Abstand die Elektronen aufnimmt. Beispiele hierfür sind nach Fajans (l. c.) die am Bromsilber adsorbierten Silberionen und das Halogen in den verschiedenen sensibilisierten Gasreaktionen [1]).

Als Sensibilisatoren in diesem letzten Sinne müssen daher auch die Moleküle des Sauerstoffs und des Wassers [2]) aufgefaßt werden, trotzdem durch ihren Zusatz zu reaktionsfähigen Systemen das Absorptionsspektrum des Gesamtsystems nicht merklich verändert wird.

---

1) Die Diskussion des Mechanismus der photochemischen Chlorreaktionen vom Standpunkt der neuen lichtelektrischen Auffassung des photochemischen Primärprozesses soll demnächst geschehen. Sie steht in gutem Einklang mit den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen über den zeitlichen Verlauf der Chlorknallgasreaktion (F. Weigert u. K. Kellermann, Berl. Akad. Ber. 1922, S. 315). Eine Folge dieser Ergebnisse ist u. a. die Annahme, daß die Elektronenabgabe wahrscheinlich nicht im Chlormolekül, sondern im Wasserstoffmolekül erfolgt. Der lichtempfindliche Bestandteil des Systems ist gemäß der früher vorgeschlagenen Definition (ZS. f. phys. Chem. **102**, 428, 1922) in diesem Falle also der Wasserstoff und nicht das Chlor. Hier sei nur vorgreifend bemerkt, daß auch die Resultate, welche kürzlich Bonhoeffer (l. c.) im Nernstschen Laboratorium erhielt, als er die von mir aufgefundenen sensibilisierten Gasreaktionen vom Standpunkt des Einsteinschen Gesetzes untersuchte, gut zu der hier vertretenen Auffassung zu passen scheinen. Trotz ihrer chemischen Einfachheit enthalten aber diese sensibilisierten Vorgänge, wie auch Bonhoeffer betont, noch viele ungelöste Rätsel.

2) Diese Auffassung wird durch die neuen Versuche von A. Coehn (Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**, 95, 1922) sehr stark gestützt. Hierüber Näheres in der angekündigten Mitteilung.

Diese beiden typisch elektronenaffinen Stoffe, deren Gegenwart für viele photochemische und chemische Prozesse unbedingt erforderlich ist, wirken als Elektronenüberträger, ohne sich selbst merklich an dem eigentlichen Reaktionsverlauf zu beteiligen. Die eingehende Diskussion dieser Auffassung ist an anderer Stelle beabsichtigt.

§ 15. Außerdem scheint einem Sensibilisator daneben auch eine räumlich verteilende Wirkung der erregenden Strahlung zukommen zu können. Denn in diesem Sinne sprechen die interessanten Ergebnisse von Cario und Franck[1]) bei ihrer Untersuchung der sensibilisierenden Wirkung hochverdünnten Quecksilberdampfes auf die Reduktionswirkung des Wasserstoffs. Es wurde nämlich beobachtet, daß für die sensibilisierende Wirkung lediglich die scharfe Resonanzlinie des Quecksilbers wirksam war. Wenn in diesem Falle das Quecksilberatom nur als Elektronengeber und das Wasserstoffmolekül als elektronenaffines Molekül fungieren würde, wodurch seine reduzierenden Eigenschaften verstärkt werden, dann müßte auch die verbreiterte Linie Hg 2546 des heißen Quecksilberbogens, welche die scharfe Resonanzlinie durch Selbstumkehr nicht mehr enthält, wirksam sein. Dies ist aber nicht der Fall.

Die Beobachtungen lassen sich nun auch ohne die Annahme von Elektronenstößen zweiter Art, die Cario und Franck zur Deutung heranzogen, dadurch deuten, daß die Energiedichte der scharfen Resonanzlinie ungeheuer viel größer ist, als die jedes anderen Frequenzintervalls in der verbreiterten Linie. Diese wird aber im verdünnten Quecksilberdampf so schwach absorbiert, daß eine viel längere Zeit für einen merklichen Effekt benötigt würde als bei der stark absorbierten Resonanzlinie. Die Reemission des angeregten Quecksilberatoms bewirkt es aber, daß jedes Energiequant, das zunächst dem eigentlichen Sensibilisierungs-Primärprozeß zur Erregung eines Quecksilberatoms weggenommen wird, schließlich doch noch photochemisch ausgenutzt wird. Hierdurch wird die Resonanzlinie ausgelöscht. So kann die Strahlung der Resonanzlinie auch in vektoriell derartig orientierten Absorptionssystemen ($Hg + H_2$) wirksam sein, welche für die direkte Hg-Strahlung wegen ihrer transversalen Natur überhaupt nicht in Betracht kommen. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß die von Wood aufgefundene Auslöschung der Resonanzstrahlung, welche nicht nur bei gleichzeitigem Stattfinden einer chemischen Reaktion, sondern auch durch die Gegenwart von verunreinigenden Gasen, welche sämtlich elektronenaffin sind, geschieht, ganz allgemein

[1]) Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

durch einen Mechanismus stattfindet, der dem hier skizzierten ähnlich ist, so daß man also auch in diesem Falle nicht nötig hat, auf Elektronenstöße zweiter Art zurückzugreifen [1]).

§ 16. Die nach der Ableitung des Einsteinschen Gesetzes vollkommen gleiche Art der photochemischen und chemischen Primärprozesse führt auch chemische Vorgänge ganz allgemein auf primäre Elektronen-Anfangsgeschwindigkeiten, die durch das gesamte Spektrum bewirkt werden können, zurück. Doch sind wir über die Elementarteilchen, zwischen denen die Elektronenüberbrückung geschieht, noch in keinem speziellen Falle orientiert. Hierfür ist die direkte Untersuchung der Primärvorgänge erforderlich, für die wir zunächst nur in den photochemischen Systemen eine Möglichkeit besitzen.

Ein chemischer Katalysator ist nach dem Vorstehenden nichts anderes als ein Sensibilisator, und die Definition für diesen ist vollkommen auf den Katalysator zu übertragen. Da wir nun eine Reihe von Stoffen kennen, die gleichzeitig Sensibilisatoren und Katalysatoren sind, so ist durch ihre Untersuchung in erster Linie ein experimentelles Eindringen in die Strahlungshypothese der chemischen Vorgänge möglich. Auf die Analogie mit den heterogenen Katalysatoren wurde schon bei einer früheren Besprechung der sensibilisierenden Eigenschaften des Silbers hingewiesen.

Als homogene Katalysatoren und Sensibilisatoren kommen scheinbar die Halogene in erster Linie zur Prüfung der Strahlungshypothese in Betracht, weil die wichtigen Ergebnisse von Christiansen [2]) bei der Untersuchung der Spaltung und Bildung des Kohlenoxychlorids gezeigt haben, daß der Dunkelprozeß ganz analog verläuft, wie der durch Chlor sensibilisierte photochemische Vorgang [3]).

Die vorstehende lichtelektrische Grundlage der chemischen Prozesse erlaubt ohne weitere hypothetische Annahmen vorläufig noch nicht, den absoluten Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vorauszusagen. (Dies ist ja bekanntlich auch bei photochemischen Reaktionen nur bei nachgewiesener Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes für monochromatische Strahlung möglich.) Die sehr zahlreichen vorliegenden Versuche in dieser Richtung [4]) haben durch die Unsicherheit der quantitativen experimentellen Ergebnisse noch in keinem Falle eine Gewähr für die Richtigkeit der eingeführten Hypo-

---

[1]) J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1921; **11**, 155, 1922.

[2]) J. A. Christiansen, ZS. f. phys. Chem. **103**, 99, 1922.

[3]) F. Weigert, Ann. d. Physik **24**, 56, 1907.

[4]) Vgl. die Literatur u. a. bei J. A. Christiansen, ZS. f. phys. Chem. **103**, 91, 1922.

thesen geliefert. Der Weg zu diesem Ziele geht auch nur über die experimentelle Untersuchung des Primärprozesses selbst.

§ 17. Als eine weitere Folge der hier vertretenen Auffassung der lichtelektrischen Natur des photochemischen Primärvorganges sei nur noch darauf hingewiesen, daß sie auch gültig ist, wenn sich die Folgevorgänge weder elektrisch noch chemisch, sondern nur durch eine ungeordnete Translationsbewegung der Elementarteilchen des absorbierenden Systems, also als Wärme nachweisen lassen. Die Farbenanpassungen und die gerichteten Effekte in den silberhaltigen Systemen und den Farbstoffschichten haben nämlich dargetan, daß als Folge der Strahlungsabsorption Massenverschiebungen stattfinden können, die transversal zu den Strahlen gerichtet sind. Auf die ausschließlich quantenhafte Deutungsmöglichkeit dieser Verschiebungen wurde schon an anderer Stelle hingewiesen. Neuere Versuche, über die demnächst berichtet werden soll, haben nun gezeigt, daß diese bleibenden Verschiebungen mit einer sehr niedrigen Quantenausbeute verlaufen, und daß diese Ausbeute bei fortgesetzter Bestrahlungsdauer immer kleiner wird. Es ist hieraus zu folgern, daß in den festen Systemen nur sehr wenig binäre Absorptionssysteme existieren, welche so frei gelagert sind, daß eine merkliche d a u e r n d e Abstandsvergrößerung seiner beiden Teile möglich ist. Bei den weitaus meisten ist diese Bewegungsfreiheit durch die umliegenden anderen Teilchen gehemmt, wodurch die Bewegung weiter geleitet und in eine ungeordnete Translationsbewegung umgewandelt wird. Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß die Möglichkeit des Einschiebens eines Teilchens in freie Zwischenräume um so wahrscheinlicher wird, je weniger Teilchen überhaupt vorhanden sind. Hiermit steht die früher mehrfach beobachtete Tatsache in Übereinstimmung, daß die d a u e r n d e n Farbenanpassungen und gerichteten Effekte bei gleicher absorbierter Lichtenergie mit zunehmender Verdünnung stärker werden.

Wärmebewegung und dauernde, gerichtete Effekte entstammen also denselben quantenhaft verlaufenden Primäreffekten, und es liegt demnach hier eine Deutung für die Umwandlung von Strahlung in Wärme vor. Das absorbierende Elementarsystem ist auch in diesem Falle ein zusammengehöriges binäres System eines Elektronengebers und Fängers, deren Abstand und Orientierung für die absorbierte Frequenz und Polarisationsrichtung bestimmend ist. Ein solches System ist also identisch mit einem P l a n c k schen Oszillator. Auf die Beziehungen seiner Wahrscheinlichkeit zum Energiespektrum der schwarzen Strahlung soll in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

§ 18. Schluß und Zusammenfassung. Die thermodynamische Ableitung Einsteins für das photochemische Äquivalentgesetz verwendet als Grundlage eine ideale, vollkommen reversible photochemische Reaktion. Sie führt zu einer Bedingung für ein stabiles photochemisches Gleichgewicht und außerdem zu der bekannten Gleichung

$$Q = Nh\nu,$$

welche angibt, daß für den normalen photochemischen Umsatz N Energiequanten absorbiert werden müssen, und welche außerdem eine Beziehung zwischen der Wärmetönung der Gesamtreaktion und der Frequenz ν enthält.

Es wurde auf die physikalische Unmöglichkeit eines stabilen photochemischen Gleichgewichts hingewiesen und gezeigt, daß die von Einstein aufgestellte, erfahrungsgemäß richtige Geschwindigkeitsgleichung für den eigentlich photochemischen Teilprozeß der Gesamtreaktion

$$-\frac{dc}{dt} = A u_\nu c,$$

worin A eine Konstante und u_ν die Strahlungsdichte für die Frequenz ν bedeutet, nur dann zu einer Quantenbeziehung führt, wenn alle nicht photochemischen Teilprozesse aus den Gleichungen herausfallen. Das Äquivalentgesetz gilt also lediglich für den photochemischen Primärprozeß in der Form

$$q = Nh\nu,$$

und es besagt nichts für die Wärmetönung Q der Gesamtreaktion. Da die Betrachtungen für die Strahlungsdichte $u_{\nu T}$, welche im Gleichgewicht mit der Körpertemperatur T des Systems steht, abgeleitet wurden, unterscheidet sich in diesem Falle der photochemische Gleichgewichtszustand nicht von einem gewöhnlichen thermodynamischen. Rein chemische Prozesse sind also unter diesen Bedingungen gleichfalls als photochemische aufzufassen, und es gilt ganz allgemein, daß für jeden molaren chemischen oder photochemischen Prozeß N Energiequanten absorbiert werden müssen.

Die resultierende Formel

$$u_{\nu T} = \frac{c}{A} e^{-\frac{q}{RT}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{Nh\nu}{RT}}$$

ist identisch mit dem van 't Hoff-Arrheniusschen formalen Ausdruck für die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktionsgeschwindigkeit:

$$k = C e^{-\frac{q}{RT}},$$

welche die Grundlage der „Strahlungshypothese chemischer Vorgänge“ bildet. Es wird aber darauf hingewiesen, daß die Annahme von Arrhenius und den Vertretern dieser Hypothese, welche die „Aktivierungsenergie“ q in Beziehung zu bestimmten thermochemischen und optischen Eigenschaften des betrachteten chemischen Systems bringen, nicht im Einklang mit der vollkommen unspezifischen Natur des Ausdruckes $q = Nh\nu$ steht.

Die Gültigkeit dieses Ausdruckes für alle durch Strahlung hervorgerufenen Prozesse führt in dem am besten bekannten Spezialfalle der lichtelektrischen Effekte zu der Konsequenz, daß die physikalische Bedeutung von q nur die ist, daß N Elektronen mit Anfangsenergien aus den Elementarteilchen ausgeschleudert worden, welche, unabhängig von der Natur des Elektronen abgebenden Teilchens, durch die Quantenbedingungen gegeben sind:

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h \nu.$$

Da jeder chemische Vorgang als die Folge einer Elektronenverschiebung aufgefaßt werden kann, ist auch in diesem Falle das Aufsteigen eines Elektrons aus einer Quantenbahn mit der durch die Quantenbedingung gegebenen Energie der eigentliche Primärprozeß.

Alles was darauf folgt, ob das Elektron zu seinem Mutterteilchen zurückkehrt oder frei austritt, ob es sich an ein elektronenfangendes Teilchen beliebiger Art anheftet, und dadurch zu einer chemischen Umwandlung oder nur zu elektrischer Leitfähigkeit führt, ob es schließlich zu Massenverschiebungen und dadurch zur Erhöhung der Körpertemperatur des Systems Veranlassung gibt, ist ohne jeden Einfluß auf den eigentlichen Primärprozeß.

Da die experimentell immer sehr schwierige Prüfung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes im besten Falle nur zu einer stöchiometrischen Beziehung zwischen der Anzahl der Primärprozesse und der Menge der Endprodukte des Prozesses führen kann, sind alle Schlüsse auf den speziellen Mechanismus nur hypothetisch. Es ist daher unbedingt erforderlich, den Primärprozeß experimentell zu beobachten.

Den einzigen Weg hierfür bieten Beobachtungen über Lichtwirkungen, welche spezifisch von den charakteristischen Eigenschaften der erregenden Strahlung abhängen. Diese liegen bis jetzt nur in den Anpassungen an die Farbe und Schwingungsrichtung der Strahlung vor. Die Versuche des Verfassers führten von einem umfangreichen experimentellen Material, mit welchem die qualitative Seite des Problems gewissermaßen abgeschlossen ist, zu genau denselben

Schlußfolgerungen für die unspezifische lichtelektrische Natur des photochemischen Primärprozesses, wie die theoretischen Überlegungen.

Die Versuche ergaben aber darüber hinaus noch das Resultat, daß die primären Elektronenabschleuderungen nur dann eine wirkliche Strahlungsabsorption im Gefolge hat, wenn das Elektron nicht in seine Anfangsbahn zurückkehrt, sondern entweder wie in einem Bohrschen Atom in eine höhere Quantenbahn einspringt, oder frei austritt, oder schließlich sich an ein anderes elektronenfangendes Teilchen anheftet. Der Abstand, die vektorielle Orientierung und die Umgebung des Elektronengebers und Fängers sind cet. par. maßgebend für die Frequenz und Polarisationsrichtung der Strahlung, welche wirklich absorbiert wird. Die Anfangsenergie des abfliegenden Elektrons ist aber immer ganz unspezifisch durch die Quantenbedingung mit der Frequenz ν verknüpft.

Die Versuche führen also einen Schritt weiter als die theoretischen Ableitungen, da sie darüber Auskunft geben können, warum in den verschiedenen Systemen der immer gleiche Anfangsprozeß, eben die Elektronenabspaltung mit der kinetischen Energie $h\nu$, mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit zu wirksamen Strahlungsumformungen führt. In dieser Richtung sind quantitative Versuche in Vorbereitung, welche die bisher schon aufgestellten qualitativen Regeln über die Absorptionsverschiebungen und die Abhängigkeit der gerichteten Effekte von der Natur der speziellen Systeme zu ergänzen haben. Ihre Übertragung auch auf die Erkenntnis der Lumineszenzvorgänge ist deshalb möglich, weil die Auffindung des polarisierten Fluoreszenzlichtes in kondensierten Systemen [1]) auch in diesen Fällen den Primärvorgang der direkten Beobachtung zugänglich gemacht hat.

Zusatz bei der Korrektur. In den „Naturwissenschaften" (Heft 10 vom 9. März 1923) hat Fajans eine vorläufige Mitteilung über „Struktur und Deformation der Elektronenhüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen" veröffentlicht. In dieser Arbeit wird die Grundannahme, daß die Elektronenbahnen der Atome und Ionen durch die elektrische Beeinflussung nahe benachbarter anderer Teilchen je nach ihrer Natur deformiert werden, zur Deutung der optischen und chemischen Eigenschaften der Stoffe verwertet. Diese Annahmen decken sich in mancher Beziehung mit den von mir vor 6 Jahren diskutierten (ZS. f. Elektrochemie **23**, 357, 1917), mit denen ich zahlreiche photochemische Vorgänge und andere Strahlungsumformungen zu deuten versuchte. Die

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.



wesentliche Bedeutung eng benachbarter Teilchen für die optischen Eigenschaften suchte ich in den folgenden Jahren experimentell zu untersuchen, und diese Auffassung ließ mich eine richtende Wirkung der linear polarisierten Strahlung voraussehen. Dies führte dann zu der Auffindung des neuen Strahlungseffekts und der zahlreichen mit demselben in Beziehung stehenden Erscheinungen, welche die experimentelle Grundlage der vorstehenden Ausführungen bilden. Es trifft also nicht ganz zu, wenn Fajans im Anfang seiner Mitteilung sagt, daß hier ein Faktor vorliegt, „der bis jetzt fast gar nicht in den Kreis der chemischen Betrachtungen gezogen wurde". Die Folgerungen von Fajans sind allerdings sehr viel weitgehendere und speziellere, als ich gezogen habe. Ich war aber zu der Beschränkung genötigt, weil die Versuche mir gezeigt haben, daß die halb klassische, halb quantenmäßige Betrachtung, die auch ich zuerst bevorzugte, bei weitem nicht ausreicht, die Erscheinungen zu deuten. Dies war erst möglich durch eine ganz konsequente quantenhafte Betrachtungsweise, wie ich sie zusammenfassend an anderer Stelle (ZS. f. physik. Chem. **101**, 414, 1922) dargestellt habe. Nach den experimentellen Erfahrungen ist es kaum zweifelhaft, daß bei jeder Strahlungsabsorption und bei jeder Zustandsveränderung eines chemischen Systems primär eine Elektronenverschiebung von einem Kernsystem zu einem anderen stattfindet, und daß die Deformation von Elektronenbahnen allein hierfür nicht ausreicht. Die konsequent quantenhafte Behandlung erlaubt wahrscheinlich auch die verschiedenen Erscheinungen zu deuten, auf welche Fajans jetzt noch die Deformationshypothese anwendet. Dies ist ohne weiteres möglich, wenn man berücksichtigt, daß ein aus einer „deformierbaren" Elektronenbahn abfliegendes Elektron schon mit einer relativ kleinen Anfangsenergie einen relativ großen Abstand zum Elektronenfänger überbrücken kann.

Eine Glühkathoden-Röntgenröhre für Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Von **Franz Wever** in Düsseldorf.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1923.)

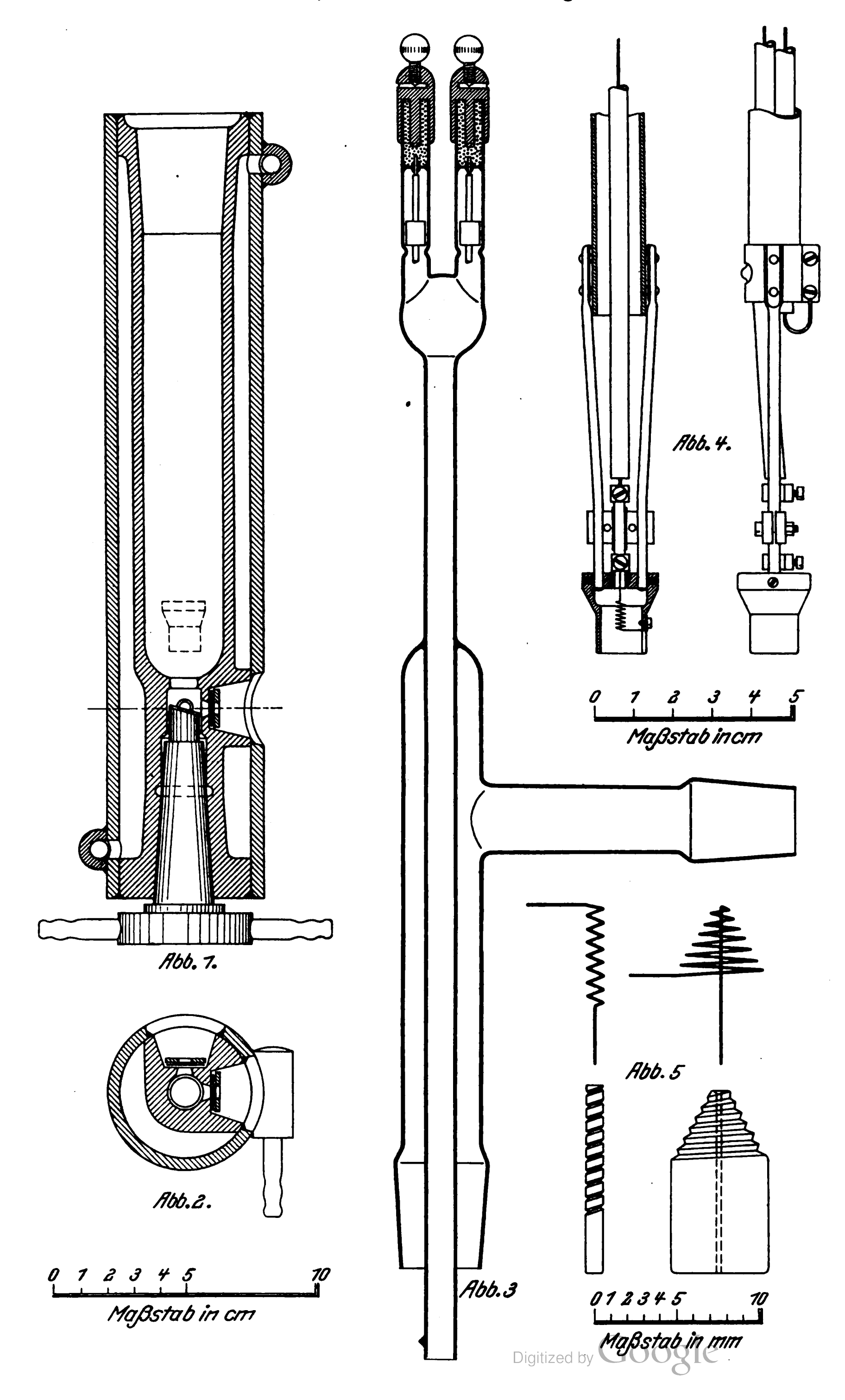
Die von A. Hadding[1]) vor einiger Zeit beschriebene Röntgenröhre für Debye-Scherrer-Aufnahmen wird allen Anforderungen in hohem Maße gerecht, besonders wenn sie in Verbindung mit einer schnellwirkenden Pumpe und einer Regelung des Vakuums nach dem Durchströmungsverfahren benutzt wird[2]). Es mag dieses ein Grund dafür sein, daß die Glühkathodenröhre bisher nur verhältnismäßig selten für röntgenogrammetrische Untersuchungen zur Anwendung gekommen ist. Trotzdem darf nicht verkannt werden, daß sie der Ionenröhre gegenüber große Vorzüge besitzt; diese bestehen im wesentlichen in der leichten Anpassung an wechselnde Betriebsbedingungen und ihrer Konstanz, welche die notwendige Überwachung auf ein Mindestmaß beschränkt und damit langandauernden Belichtungen einen beträchtlichen Teil ihrer Unbequemlichkeiten nimmt. Im nachstehenden soll eine einfache Metallröhre beschrieben werden, die sich seit nahezu zwei Jahren in ständigem angestrengten Betrieb bewährt hat[3]) und die sich von den bisher bekannt gegebenen Röhren genügend unterscheidet, um eine Mitteilung ihrer Konstruktionseinzelheiten nicht überflüssig erscheinen zu lassen.

Der in Fig. 1 im Schnitt dargestellte Röhrenkörper ist aus gezogenem Rundmessing von 50 mm Durchmesser und 300 mm Länge ausgedreht und vollständig von einem Kühlmantel aus Blei umgeben. Er besitzt zwei oder mehr Fenster, die aus dem vollen Metall herausgearbeitet sind und deren Abstand vom Brennfleck nur 10 mm beträgt. Sie sind in der üblichen Weise mit 0,04 mm Al-Folie abgedeckt. Infolge der reichlichen Kühlung und geschützten Lage wurde bisher in keinem Falle ein Durchschlagen oder Undichtwerden beobachtet. Ein Querschnitt durch den Röhrenkörper in Höhe der Fenster ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die auswechselbare wassergekühlte Antikathode ist mit Schliff unten in den Röhrenkörper eingesetzt; es wurden bisher Fe-, Cu-, Pd- und Mo-Spiegel benutzt. Die Glühkathode wird von einem Glaskörper getragen (Fig. 3), der in das Metallrohr eingeschliffen ist und zwecks Erneuerung

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.
[2]) A. Westgren, ZS. f. phys. Chem. **102**, 1, 1922.
[3]) Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung **3**, 45, 1921, Heft 1.




Abb. 1.
Abb. 2.
0 1 2 3 4 5 10
Maßstab in cm
Abb. 3
Abb. 4.
0 1 2 3 4 5
Maßstab in cm
Abb. 5
0 1 2 3 4 5 10
Maßstab in mm

des Glühdrahtes leicht entfernt werden kann. Dieser Glaskörper besitzt einen seitlichen Ansatz zur Verbindung mit der Pumpenanlage. Die Herstellung des Metallkörpers ist dadurch wesentlich vereinfacht; bis auf die Antikathode sind keinerlei an das Vakuum angrenzende Lötstellen vorhanden, die zu Undichtigkeiten Anlaß geben könnten.

Die Konstruktionseinzelheiten der Kathode sind aus Fig. 4 ersichtlich. Die Kathodendüse aus Eisen wird von zwei Stahldrähten getragen, die mit ihren oberen Enden an einer Schelle aus Federstahl befestigt sind. Diese Schelle ist auf das untere Ende des Glaskörpers aufgeklemmt und durch eine kleine Nase vor dem Abgleiten geschützt. Zwischen den Stahltragedrähten sitzt, mit Glimmer gegen diese isoliert, eine Polklemme aus Eisen, in welcher das innere Ende der Glühspirale befestigt ist; das äußere Ende ist durch einen Schlitz in der Kathodendüse geführt und mit einer kleinen Stahlschraube angeklemmt. Die Heizstromzuführung erfolgt durch zwei Kupferdrähte mit Platineinschmelzstellen.

Die Heizspiralen werden aus gezogenem Wolframdraht von 0,2 mm Durchmesser auf der Drehbank über Dorne gewickelt, die in Fig. 5 wiedergegeben sind. Sie besitzen danach entweder die Form kegelförmiger oder aufrechtstehender zylindrischer Spiralen mit zentralem langen Ende und werden beim Einsetzen in die Kathode unter Vermeidung scharfer Knicke in ihre endgültige Form gebogen. Der Brennfleck ist besonders bei Verwendung der zweiten Art äußerst scharf; die Fokussierung läßt sich im übrigen durch Verschieben des Drahtes innerhalb der Düse in weiten Grenzen regeln.

Bei Vermeidung überflüssiger Fettmengen an den Schliffen kann das für den Betrieb als Elektronenröhre erforderliche Vakuum mit einer guten Pumpe ohne Schwierigkeiten gehalten werden. Es empfiehlt sich, zur Vermeidung von Quecksilberdämpfen zwischen Röhre und Pumpe eine Ausfriertasche einzubauen. Eine Reinigung des Metallkörpers und der Glasteile ist dann nur in langen Zeitabständen erforderlich. Die Lebensdauer der Glühspirale hängt in hohem Maße von der Güte des Vakuums ab. Da jedoch das Einsetzen eines neuen Drahtes mit nachfolgendem Pumpen und Entgasen nur kurze Zeit beansprucht, bei der hier benutzten Apparatur insgesamt etwa eine Stunde, so ist der mit der Zerstörung eines Drahtes verbundene Zeitverlust nicht beträchtlich und tritt hinter den sonstigen Vorzügen der Röhre zurück.

Die Röhre wird gewöhnlich mit etwa 10 bis 20 mA und 45 bis 50 kV betrieben; sie nimmt jedoch bei ausreichender Kühlung jede praktisch in Frage kommende Belastung auf.

Düsseldorf, Febr. 1923, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung.

Autorenregister.

e des
arme
und
und
ruci-
einer
ngen-
dung
etzes
hoto-
inge.
den-
rrer-
Ge-
rag-

